Tome 53 N° 9 Septembre 1956

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

RÉUNION DE 1957 DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La septième réunion annuelle de la *Société de Chimie Physique* sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

DIFFUSION
DANS LES LIQUIDES
ET DANS LES GELS

(Réactions et Structures)

Elle aura lieu dans le cadre du XVIe Congrès International de Chimie pure et appliquée qui se tiendra à Paris du **18 au 24 juillet 1957.**

Pour tous renseignements :

s'adresser au Secrétaire Général, 10, rue Vauquelin, Paris (5e)

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNEE 1956-1957

Président .... M. R. LUCAS
Vice-Président .... M. G. CHAMPETIER
Secrétaire Général...... M. G. EMSCHWILLER
Trésorier............... M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint ...... M. A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. E. CALVET
P. GRABAR
B. IMELIK
A. LANDUCCI
J.J. TRILLAT

MM. J. BÉNARD
J. GUÉRON
P. PIGANIOL
J. SALVINIEN
P. SOUCHAY

Mlle Y. CAUCHOIS
MM. J. GIVAUDON
J. GUASTALLA
R. LATARJET
G. VALENSI

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON, P. LAFFITTE.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, A. MAYER, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du mercredi 25 avril 1956

H. Thiele, professeur à l'Université de Kiel. — « **Établissement d'états ordonnés dans les polyélectrolytes** ».

On sait à quel point les processus biologiques sont intimement liés à la structure. Le problème qui se posait était de savoir dans quelles mesures on peut réaliser des gels synthétiques constituant des modèles de structure le plus semblable possible aux structures biologiques naturelles et présentant des propriétés comparables de biréfringence, de gonflement et d'échange d'ions. La cristallisation ou la coagulation ordonnées ne peuvent donner de tels modèles, car de tels systèmes contiennent peu d'eau, alors que les gels naturels en contiennent plus de 80 %.

Nous avons obtenu des systèmes présentant ces propriétés par gélification ordonnée de sols de polyélectrolytes dans lesquels on laisse diffuser des ions. Sous l'action des ions le polyélectrolyte est déchargé et se déshydrate partiellement. On obtient ainsi des gels biréfringents pouvant échanger des ions réversiblement et contenant 80 % d'eau et même davantage. La diffusion des ions qui donne lieu à la décharge partielle des groupes ionisés du polyélectrolyte doit être effectuée d'une façon dirigée. Cette diffusion dirigée des ions transforme ainsi le désordre moléculaire du sol en un état ordonné des particules anisotropes. A ces gels orientés par la diffusion des ions nous avons donné le nom de *gels ionotropes*. Les particules peuvent être, soit fibreuses, soit lamellaires et être constituées de substances organiques ou inorganiques naturelles ou synthétiques. Mais il est essentiel qu'elles portent des groupes ioniques électriquement chargés.

On peut montrer que les gels ionotropes que l'on obtient ainsi ne sont pas dus à la formation d'anneaux de Liesegang. Ce ne sont ni des cristaux liquides, ni des cristaux sphériques. L'organisation, dans ces gels, n'est pas non plus le résultat de forces mécaniques de déformation.

L'état ordonné dans les gels ionotropes est confirmé par l'examen au microscope électronique, mais on peut utiliser le microscope polarisant pour mesurer le degré d'ordre. On peut ainsi établir une série des différents types d'ions associés (gegenionen) selon leur efficacité. On a trouvé que l'ordre est fonction du degré de dissociation, ainsi que du nombre des groupes ioniques du polyélectrolyte, de sorte que des substances qui, comme la cellulose ou la méthylcellulose, n'ont aucun groupement ionique, ne donnent lieu à aucune structure ordonnée. En tout cas, le phénomène est général, car nous l'avons observé avec un grand nombre de polyélectrolytes naturels et synthétiques anioniques, comme l'alginate, le nucléinate, le celluloseglycolate, ou cationiques comme le chitosane, la polyéthylènimine.

Les gels ionotropes, en plus de leur biréfringence, présentent la propriété de gonfler d'une façon anisotrope et réversible; de même ils donnent lieu à des échanges d'ions. On a ainsi obtenu pour la première fois, d'une façon synthétique, des systèmes à structure micellaire, dans le sens de Naegeli, semblables à ceux que l'on trouve dans beaucoup de systèmes biologiques.

Afin d'imiter des formes d'organisation plus compliquées et plus proches de celles que l'on trouve dans la nature, nous avons modifié les conditions de l'expérience. C'est ainsi que nous avons soumis la solution du polyélectrolyte à différents types de mouvement pendant que se fait la diffusion des ions. On peut ainsi obtenir, par exemple, des orientations des fibres en spires simples ou entrecroisées.

Il est troublant de constater la grande analogie d'apparence structurale entre certains modèles de gels ionotropes obtenus et la structure de l'os. On sait que l'os est formé par un ensemble de petits ostéones, dont chacun est constitué d'un canal central (canal de Havers), optiquement isotrope, autour duquel le collagène est disposé suivant une structure hélicoïdale. En examinant sous un microscope polarisant une coupe d'os suivant la direction de ces canaux on aperçoit la croix noire, due à l'orientation du collagène. On peut obtenir synthétiquement des structures semblables à celles d'une coupe d'os décalcifié, lorsque dans un sol d'alginate on fait diffuser des ions de cuivre à partir de différents centres de départs. Il se produit alors une orientation des fibres du polyélectrolyte autour de chacun des centres, semblable à celle du collagène.

Nous avons pu aussi résoudre le problème de la localisation des alginates dans les algues, en mettant à profit les modifications de la biréfringence qui se produit par suite de la diffusion des ions. Normalement, la biréfringence de la cellulose, étant plus importante que celle de l'alginate, masque celle-ci. Par contre, en examinant la variation de la biréfringence au cours de la diffusion des ions dans l'algue elle-même, on retrouve toutes les caractéristiques observées avec les gels ionotropes et l'on peut ainsi localiser l'alginate in situ.

Une autre étude a porté sur la formation des canaux capillaires qui apparaissent en même temps que s'établit l'organisation des fibres dans le gel que nous venons de décrire. La formation de ces tubes capillaires est due à la déshydratation et à la séparation de l'eau en une nouvelle phase. Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis d'obtenir des membranes de gels avec des tubes capillaires d'une régularité remarquable et d'une grande longueur. On a pu faire varier les diamètres de ces tubes et la distance entre elles en faisant varier la concentration et la nature des petits ions diffusants.

Après avoir essayé de créer des structures de gels imitant certaines structures biologiques, nous espérons pouvoir utiliser ces modèles, en vue d'étudier les relations entre la structure et la fonction des structures biologiques.

BIBLIOGRAPHIE

H. Thiele. — *Naturwissenschaften*, 1947, **34**, 123. *Kolloid-Z.* 1950, **116**. 1; 1952, **127**, 134; 1954, **136**, 80; 1955, **76** 140. *Disc. Faraday Soc.* 1954, N° 18 294.

H. Thiele et Andersen. — *Naturwissenschaften.*; 1953 40, 336, *Kolloid-Z.*, 1955, 142, 5, 1955, 143,21 et 105.

Séance du mercredi 9 mai 1956.

P. PERIO et M. TOURNARIE. — « **Actions des rayonnements intenses sur la fluorure de lithium.** »

L'effet étudié est celui des particules de haute énergie issues de la réaction :

$$ {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} + 4\ \mathrm{MeV} $$

Les RX permettent une description de l'évolution de la structure du cristal après irradiation aux neutrons thermiques et au cours des traitements thermiques ultérieurs, sans permettre toutefois l'identification des défauts élémentaires.

Le dosage de l'hydrogène 3 permet de déterminer approximativement les doses reçues.

L'irradiation modifie d'autre part la réactivité du fluorure de lithium, en provoquant l'apparition d'un pouvoir oxydant qui se manifeste lors de la dissolution du produit irradié, et même dans certains cas à l'état solide.

Jean-Claude ROUCAYROL. — « **Étude biophysique d'une irradiation chronique par le thorium et ses dérivés.** »

Pour qu'apparaisse sur des radiographies la silhouette de certaines structures normalement transparentes aux rayons X il est traditionnel d'introduire dans l'organisme humain certaines substances contenant des éléments de numéro atomique élevé; parmi celles-ci le thorotrast, une suspension de ThO_2 qui contient par cm³ 0,22 g du mélange Th^{232} plus Th^{228} dans les proportions de l'équilibre radioactifs a eu longtemps la faveur des médecins; employé à raison de 25 cm³ injectés dans une artère il donnait d'excel lentes images des vaisseaux sanguins; son seul inconvénient était sa fixation élective au niveau du système réticuloendothélial et plus particulièrement du foie et de la rate qu'il bombardait à longueur d'années de ses radiations α, β et γ; cette situation n'a pas été sans inquiéter de nombreux chercheurs et l'on a montré sur l'animal qu'une action cancérigène existait; fait curieux : chez l'homme elle n'est que très rarement signalée; aussi lorsque M. X. est mort d'un adénocarcinome primitif du foie vingt ans après une artériographie du thorotrast, avons-nous pensé qu'il serait intéressant d'évaluer l'intensité moyenne du rayonnement auquel l'organe avait été soumis.

Calcul du nombre d'atomes fixés dans le foie.

Il semble qu'au moment de l'injection M. X. ait eu un foie et une rate de poids normal (1 720 et 238 g respectivement); à l'autopsie on trouve un foie très gros (2 900 g) et une rate très petite (80 g). Comme d'autre part la concentration en éléments radioactifs mesurée au compteur de GEIGER-MÜLLER est en moyenne 5,4 fois moindre dans le foie que dans la rate on peut chiffrer à $12{,}52 \cdot 10^{21}$ le nombre d'atomes de thorium ²³² présents dans le foie.

Métabolisme du thorium et de ses dérivés dans le foie.

Pour évaluer l'intensité en un point du foie il est évidemment essentiel de savoir si le thorium et ses dérivés demeurent ou non dans l'organe. Un moyen consiste à dénombrer dans une émulsion photographique d'épaisseur connue laissée pendant un certain temps au contact d'une coupe de foie d'épaisseur également connue les traces x caractéristiques du Po^{212} l'un des deux derniers éléments radioactifs de la série. En résolvant par la méthode de BATEMAN le système d'équations différentielles qui caractérise l'évolution au cours du temps d'un mélange de A(20 ans), B(20 ans), C(20 ans), etc... atomes de Th^{232}, Ra^{228}, Ac^{228}, etc... on obtient le nombre d'atomes de Pb^{208} qui se seraient formés via le Po^{212} à supposer qu'aucune élimination du thorium et de ses dérivés n'a eu lieu en 20 ans; compte tenu des conditions expérimentales il doit être multiplié par le facteur $3{,}78 \cdot 10^{-3}$ et vaut finalement 50 par 2 cm² de coupe de 5μ laissée 5 semaines au contact d'une émulsion de 4μ; comme nous en dénombrons une moyenne de 60 l'accord paraît satisfaisant. Toutefois le calcul montre que le Th^{228} et, à un degré moindre, le Ra^{224} fournissent à eux seuls la quasi totalité des traces; notre résultat indique donc que les cinq premiers éléments de la série sont retenus dans le foie mais ne nous apprend rien du sort des autres. On peut penser qu'étant donné la vie physique moyenne assez courte de l'émanation (78,5 s) et des éléments qui lui font suite tous ne sont sans doute que fort partiellement éliminés.

Calcul de la dose au centre du foie.

La dose au centre du foie dépend évidemment du nombre d'atomes de chaque élément qui ne sont désintégrés en 20 ans et que fournissent des expressions du type $\int_0^{20} \lambda_N N(t)dt$. Compte tenu des énergies respectives on évalue à $1{,}76 \cdot 10^{3}$ rad la contribution des particules α et β à la dose totale et à 27, 89 rad celle des photons γ.

Discussion.

Une correction s'impose néanmoins; si l'on observe les coupes histologiques au microscope on voit que les particules de bioxyde de thorium sont groupées en amas colloïdaux plus ou moins importants; une partie de l'énergie libérée par chaque désintégration est donc absorbée dans le matériel émetteur lui-même; SCHAEFER et GOLDEN l'évaluent à 25 % dans le foie. En négligeant la contribution des photons γ la dose s'élèverait alors à un maximum de $1{,}32 \cdot 10^{3}$ rad en moyenne; elle correspond à une intensité d'environ 1,3 rad par semaine alors que d'après les recommandations de la Commission Internationale de Protection contre les Radiations l'organe critique dans lequel est distribué un émetteur α ne devrait pas être soumis à plus de 0,03 rad par semaine.

Séance du mercredi 13 juin 1956.

Marjan SENEGAČNICK (*). — « **Étude des effets isotopiques dans la réduction de l'anhydride carbonique.** »

L'effet isotopique dans la réduction $CO_2 + Zn \rightarrow ZnO + CO$ a été étudié dans un système statique à 405° C. Le zinc est utilisé sous forme de dépôt préparé par distillation sous vide d'environ 10^{-4} mm de mercure ainsi que sous forme de poudre. Les facteurs de fractionnement $^{12}C/^{14}C$ et $^{12}C/^{13}C$ sont obtenus à partir des rapports isotopiques $^{14}CO_2/^{12}CO_2$ et $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ du CO_2 au taux 0 et taux f de réaction en utilisant la relation de BERNSTEIN [1]. Les rapports isotopiques $^{14}CO_2/^{12}CO_2$ sont déterminés par mesure de radioactivité (chambre d'ionisation) et ceux de $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ par spectrographie de masse.

Le mécanisme proposé implique que la dissociation irréversible : $CO_2 + 2e \rightarrow CO + O^{=}$ des molécules du CO_2 migrantes sur ZnO est l'étape la plus lente. Pour ce qui est du complexe activé, on considère qu'il peut se représenter par la configuration linéaire : OC....O où la liaison C.... O est si lâche que les deux constituants CO et O sont presque libres. On suppose

(*) Boursier de l'Institut J. STEFAN, Ljubjana (Yougoslavie).

aussi que les fréquences fondamentales de vibration des molécules migrantes sont peu changées par les interactions avec la surface d'adsorption. Ainsi au groupe CO du complexe activé on attribue la fréquence de vibration fondamentale de la molécule CO 2 170 cm^{-1}. Les fréquences 2 079,6 cm^{-1} pour ^{14}CO et 2 181,8 cm^{-1} pour ^{13}CO sont obtenues en l'assimilant à un oscillateur harmonique. Les fréquences fondamentales dans les molécules isotopiques de CO_2 sont obtenues à partir des relations correspondant au remplacement isotopique dans les molécules symétriques triatomiques linéaires (3). En prenant 2 349,3 cm^{-1} pour la fréquence de vibration antisymétrique de valence du $^{12}CO_2$, le calcul donne 2 223,9 cm^{-1} pour $^{14}CO_2$ et 2 282,4 pour $^{13}CO_2$. Les valeurs correspondant aux vibrations de déformation 667,3 cm^{-1} sont 631,7 cm^{-1} pour la substitution par le ^{14}C et 648,4 cm^{-1} pour la substitution par le ^{13}C. En substituant ces valeurs dans l'équation de Biegeleisen (2) et en prenant pour la masse effective du complexe activé le long de la coordonnée de réaction, la masse réduite de la molécule MO, où M est la masse du groupe CO, on obtient pour les facteurs théoriques de fractionnement les valeurs suivantes :

$$^{12}C/^{14}C = 1{,}053 \text{ et } ^{12}C/^{13}C = 1{,}029$$

Ces chiffres sont à comparer aux facteurs de fractionnement expérimentaux :

$$^{12}C/^{14}C = 1{,}056 \pm 0{,}004 \text{ et } ^{12}C/^{13}C = 1{,}032 \pm 0{,}002$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) Richard B. Bernstein. — *The Journal of Physical Chemistry* 1953, 56, 893.
(2) J. Biegeleisen. — *The Journal of Chemical Physics* 1949, 17, 675.
(3) G. Herzberg. — *Molecular spectra and molecular structure*, part II, page 230.

Mlle Y. Simonot. — **« Influence de la pression et de la fréquence sur l'hémolyse et l'oxydation ultrasonore. »**

L'influence de la pression extérieure ne peut être examinée indépendamment de la pression du gaz dans le liquide considéré. Ce qui importe c'est la différence de pression entre le gaz dissous et le gaz extérieur, aussi les expériences ont-elles été effectuées :

1° avec des liquides préalablement saturés en gaz à la pression étudiée (à concentration en gaz variable);

2° dans les conditions habituelles, donc sans attendre que l'équilibre des gaz soit réalisé (à concentration en gaz constante, celle de la saturation à la pression atmosphérique).

A. — *Influence de la pression sur le taux d'hémolyse, variation avec la fréquence.*

On envoie les U.S. à la puissance de 3 W pour 6 cm^2 de section à l'émetteur (à quartz) sur 3 cm^3 de suspension diluée d'hématies (0,5 p. 100 en volume).

A 356 KHz :

1° *Pour les pressions inférieures à la pression atmosphérique,* il n'existe pas de différence entre l'un et l'autre des types d'expérience. Dans les deux cas, l'action est maximum au voisinage de la pression atmosphérique et tombe brusquement à une valeur nulle pour une pression voisine de 0,5 Kg/cm^2.

2° *Aux pressions supérieures à* 0,5 Kg/cm^2 la différence est considérable. *a*) Sans équilibre, l'activité baisse et s'annule aux environs de 3 Kg/cm^2. *b*) En équilibre l'activité diminue lentement et persiste à 6 Kg/cm^2.

Lorsque la fréquence s'élève (545, 880, 1 290 KHz) toujours à la même puissance, on observe :

1° *Au-dessous de la pression atmosphérique* un décalage progressif des deux courbes. *a*) Sans équilibre, l'activité est conservée jusqu'à des pressions beaucoup plus basses : 0,3 Kg/cm^2; le maximum d'action est à 0,5 Kg/cm^2. *b*) En équilibre l'activité diminue très rapidement, elle est presque nulle à 0,5 Kg/cm^2.

2° *Au-dessus de la pression atmosphérique* la différence observée à basse fréquence s'observe encore.

A 3 000 KHz (la puissance étant 3 fois plus grande en raison du seuil élevé de cavitation) les différences sont considérables aussi bien au-dessus que au-dessous de la pression atmosphérique.

1° *Au-dessous de la pression atmosphérique a*) sans équilibre action maximum depuis 0,2 Kg/cm^2 jusqu'à la pression atmosphérique *b*), en équilibre activité nulle jusqu'au voisinage de la pression atmosphérique.

2° *Au-dessus de la pression atmosphérique* c'est le contraire : *a*) en équilibre, l'activité tombe burtalement entre 1 et 2 Kg/cm^2. *b*) sans équilibre l'activité ne baisse que très lentement, et reste presque égale, sous 6 Kg/cm^2, à celle observée à la pression atmosphérique.

L'explication des faits précédents peut être cherchée dans le fait que les actions qui nous occupent ici dépendent de la cavitation, mais uniquement dans sa phase active, c'est-à-dire lorsque les bulles pulsent en résonance avec la vibration. Nous avons donc à envisager d'une part le nombre n de ces bulles, mais aussi d'autre part, *la vie moyenne* de celles-ci. C'est donc le produit nt qui interviendra finalement. Or, la durée t peut diminuer quand le nombre n augmente du fait de l'existence de forces d'attraction dues au champ ultrasonore. n est proportionnel à la puissance et il augmente avec la concentration en gaz; par ailleurs les attractions entre bulles résonantes dépendent considérablement du diamètre de celles-ci, c'est-à-dire de la fréquence. Il semble raisonnable de penser qu'à haute fréquence les bulles sont suffisamment petites (2μ à 3 000 KHz) pour que leur vie moyenne puisse être grande, tandis qu'elle peut diminuer rapidement pour une faible variation de dimension, donc de fréquence (20μ pour 300 KHz)

B. *Influence de la pression sur l'oxydation de IK, variation avec la fréquence.*

On fait agir toute la puissance disponible pour obtenir une oxydation nette (repérée par l'emploi d'amidon), dans le temps minimum de manière à éviter, autant que possible, la mise en équilibre des gaz pendant les expériences dites « sans équilibre »

A 356 KHz mêmes observations que pour les hémolyses.

Lorsque la fréquence s'élève on observe :

1° *pour les pressions inférieures à la pression atmosphérique* les mêmes décalages;

2° *pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique*

a) sans équilibre de gaz un maximum d'activité pour 2 Kg/cm^2;

b) en équilibre, l'activité diminue lentement et persiste à 6 Kg/cm^2, comme pour les hémolyses.

A 3 000 KHz a) sans équilibre de gaz l'activité, très faible à la pression atmosphérique, augmente pour les pressions inférieures et encore davantage pour les pressions supérieures

avec un maximum à 2 Kg/cm²; l'activité baisse ensuite rapidement et s'annule autour de 3 Kg/cm²;

b) en équilibre de gaz l'activité, nulle au-dessous de la pression atmosphérique, augmente progressivement avec la pression pour atteindre un plateau vers 5 Kg/cm².

La raison des différences observées doit être recherchée dans le fait que le mécanisme d'oxydation fait intervenir, en plus, des actions électrostatiques et photochimiques.

On voit donc que, contrairement aux notions habituelles, on peut facilement obtenir des actions aux pressions élevées comme aux pressions très basses, il suffit pour cela :

1° de se placer à haute fréquence,

2° a) *pour les basses pressions* d'employer un liquide saturé en gaz à une pression relativement élevée.

b) *pour les hautes pressions* d'employer un liquide saturé en gaz à la pression considérée.

Séance du mercredi 27 juin 1956.

Maurice GOLDMAN. — « **Séparation isotopique dans le gallium fondu sous l'influence d'un courant continu.** »

La première expérience de séparation isotopique dans un métal liquide par passage de courant continu a été réalisée par HAEFFNER (1) sur le mercure. Il a constaté que, à l'inverse de ce qui se passe dans l'électrolyse des sels fondus, on observait un enrichissement en isotopes lourds à la cathode. Des expériences analogues ont été effectuées sur d'autres métaux :

— sur le gallium, par NIEF et ROTH (2);
— sur le potassium, par LUNDEN, REUTERSWARD et LODDING (3);
— sur l'indium, par LODDING, LUNDEN et UBISCH (4).

Ces derniers auteurs ont étudié le phénomène à plusieurs températures et noté un accroissement de la séparation avec la température; mais leurs expériences étaient assez imparfaites et leurs résultats assez peu significatifs. Le but de cette étude a été de reprendre les expériences de MM. NIEF et ROTH sur le gallium, d'améliorer si possible leurs conditions opératoires et d'effectuer l'étude de cette séparation en fonction de la température.

Les cellules expérimentales sont constituées de deux branches de tube capillaire reliées à une ampoule centrale servant à l'introduction du gallium et pourvues à leur extrémité d'un contact électrique. Ces branches avaient un diamètre intérieur de 0,2 à 0,3 mm, suivant les expériences, et une longueur d'environ 10 cm chacune. Les contacts électriques consistent en un fil de tungstène de 0,5 mm de diamètre, soudé au capillaire de Pyrex et pourvu à son extrémité d'un enrobage de platine, ce qui évite la nécessité d'un décapage après soudure. Un tel montage comporte deux inconvénients : il ménage un « volume mort » en bout de cellule, ce qui augmente beaucoup le temps d'équilibrage de la cellule sous courant; le platine est d'autre part rapidement attaqué à chaud par le gallium pour former un alliage solide où le gallium est à composition sensiblement naturelle, alliage partiellement attaqué par l'acide nitrique lors de la préparation des échantillons pour l'analyse, ce qui fausse le résultat de cette analyse pour l'extrémité de la cellule. Le gallium, nettoyé sous atmosphère d'azote par l'acide chlorhydrique, puis rincé à l'éther, est soigneusement dégazé sous vide secondaire, puis introduit dans les tubes capillaires par rétablissement de la pression atmosphérique.

Chaque expérience comportait la marche en série de deux cellules, l'une « froide », plongée dans un bain d'huile de transformateur l'autre « chaude », plongée dans un bain d'air sur bain de sable chauffé électriquement. Les branches des cellules étaient disposées horizontalement. L'intensité du courant était de 3 à 4 ampères, et la durée de marche de 15 à 30 jours. En régime, la température reste sensiblement fixe. Il est tenu compte, pour son évaluation, d'une correction de propagation de la chaleur à travers les parois du capillaire. Le gallium est ensuite figé dans l'azote liquide, les cellules découpées en morceaux et les échantillons transformés en nitrate de gallium. Les analyses ont été effectuées au spectromètre de masse avec une source à solides à trois filaments.

En régime d'équilibre entre la ségrégation électrique et la rétrodiffusion, nous avons une loi linéaire

$$\text{Log}\,\frac{C_1}{C_2} = ax + \text{Log}\left(\frac{C_1}{C_2}\right)_0$$

où $\frac{C_1}{C_2}$ est le rapport des abondances entre les isotopes du gallium de masses 69 et 71, et x l'abscisse du point considéré sur le capillaire. La pente de cette droite étant proportionnelle à la tension électrique appliquée, nous avons choisi comme « facteur de séparation »

$$p = \frac{\Delta\left(\text{Log}\,\frac{C_1}{C_2}\right)}{\Delta V}$$

Nous avons obtenu des valeurs de ce facteur de séparation à cinq températures différentes.

Ces températures ont été déterminées à environ 5° près. Les analyses isotopiques des échantillons, effectuées à une précision de 0,2 à 0,5 %, ne permettent d'obtenir les valeurs de *a*, et donc du facteur de séparation *p*, qu'avec une précision de 5 à 10 %.

Les résultats expérimentaux été ont les suivants :

Température absolue °K	Facteur de séparation *p*
—	—
325	0,049
338	0,061
488	0,066
499	0,0675
560	0,077

Malgré leur faible précision, ces résultats dénotent une croissance notable du facteur de séparation avec la température, croissance qui semble être rapide d'abord, puis s'atténuer. Il serait évidemment nécessaire de préciser beaucoup mieux la zone de croissance rapide, et d'effectuer des déterminations vers les hautes températures jusque vers 1 000 °C.

Les résultats obtenus sont cependant suffisamment significatifs pour être confrontés aux explications théoriques proposées pour ce phénomène.

Ces traitements thétoriques sont au nombre de deux : KLEMM (5) écrit, pour chaque espèce de particules (ions ou électrons), l'équilibre entre la force électrique à laquelle elle est soumise et les forces de frottement résultant des interactions avec les autres espèces présentes. Mais en l'absence de modèle, pour cette interaction, sa description reste très formelle. Une évaluation de l'interaction dans un modèle de gaz parfait le conduit à envisager l'existence de blocs d'ions ordonnés dont le frottement différentiel contre les ions « libres » provoquerait la séparation isotopique. Cette explication ne permet pas de prévoir l'influence de la température sur le phénomène.

De GENNES (9) propose une description des vibrations des ions dans le liquide en termes de phonons, et calcule dans ce cas les sections efficaces de collision des électrons sur chaque espèce d'ions. Il décrit ensuite l'effet macroscopique observable en se servant d'une relation entre viscosité et diffusion déduite de la théorie d'EYRING. Il prévoit ainsi une séparation d'un ordre de grandeur acceptable, mais qui devrait décroître avec la température, en $1/T^3$, ce qui est en contradiction formelle avec les résultats expérimentaux. Pour expliquer cette contradiction, on peut incriminer la théorie d'EYRING du déplacement

visqueux et espérer une relation viscosité — diffusion très différente. Ceci semble exclus d'après des mesures récentes de diffusion dans le gallium liquide (7). D'autre part, la description des vibrations des ions conduit nécessairement à prévoir une décroissance du phénomène avec la température. Il est possible, comme le suggère de GENNES, que le gallium liquide soit partiellement associé, et que la séparation ne s'effectue que sur les ions « libres », dont le nombre doit croître rapidement avec la température. Ceci est en accord avec l'allure générale du phénomène qui devrait croître d'abord rapidement puis décroître en $1/T^3$. Nous n'avons observé qu'une croissance aux températures réalisées; il serait donc intéressant d'effectuer des déterminations de la séparation à des températures beaucoup plus élevées pour étudier cette décroissance éventuelle et juger de la validité de cette explication.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HAEFFNER. — *Nature*, 1953, **172**, 775.
(2) G. NIEF et E. ROTH. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 162.
(3) A. LUNDEN, C. REUTERSWARD et A. LODDING. — *Z. Naturforsch Dtsch*, 1955, **10***a*, 12, 924.
(4) A. LODDING, A. LUNDEN et H. VON UBISCH. — *Z. Naturforsch Dtsch*, 1956, **11***a*.
(5) KLEMM. — *Z. Naturforsch Dtsch*, 1954, **9***a*, 12, 1031.
(6) P. DE GENNES. — *J. Phys. et le Rad.*, 1956, **17**, 4, 343.
(7) J. PETIT et N. H. NACHTRIEB. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 5, 1027.

***

Je remercie MM. NIEF et ROTH sous la direction desquels j'ai effectué cette étude, et qui m'ont constamment guidé dans ce travail.

Lucien DOLLE. — **« Aotion des rayonnements intenses sur les gaz, »**

Des échantillons d'ammoniac très pur et d'ammoniac technique scellé en ampoule de silice sont irradiés durant des temps variables dans différents emplacements de la pile P2 de Saclay. On a mesuré la quantité d'ammoniac décomposé; la quantité des produits de décomposition et leur nature ont été déterminées par analyse chimique. Les seuls produits de la décomposition mis en évidence ont été l'hydrogène et l'azote sensiblement en proportions stœchiométriques. Les résultats obtenus avec l'ammoniac très pur et l'ammoniac technique sont identiques.

La pression initiale des gaz a une influence notable sur la vitesse de décomposition. Celle-ci augmente rapidement aux basses pressions pour des pressions croissantes, pour devenir stationnaire ou diminuer légèrement au-dessus de la pression atmosphérique selon la dose d'irradiation.

Les irradiations ont été faites en majorité dans le canal central de la pile. La vitesse de décomposition décroît à mesure que les doses d'irradiation croissent. Des irradiations dans le réflecteur de la pile, avec ou sans écran de cadmium, mettent en évident l'effet prédominant des neutrons.

La présence de granulés de graphite dans les ampoules ralentit de façon notable la décomposition.

Sous pression atmosphérique le rendement initial de la réaction de décomposition est G = 2,4 molécules pour 100 eV d'énergie totale (due aux neutrons et aux γ) absorbée dans le gaz.

L'allure de la courbe représentant la quantité de NH_3 décomposé en fonction des doses d'irradiation suggère l'existence d'une réaction inverse. L'expérience a montré que la synthèse de l'ammoniac par recombinaison directe de H_2 et N_2 se fait avec un rendement extrêmement faible, de sorte qu'elle ne peut à elle seule rendre compte du fort ralentissement observé à mesure que progresse la décomposition de l'ammoniac.

DAVIDGE (AERE, C/R 1569, 1955) a récemment publié des résultats obtenus dans la pile Bepo. Nos résultats expérimentaux sont similaires aux siens, mais ne peuvent cependant pas s'expliquer quantitativement avec les équations simples proposées par lui. DAVIDGE indique un rendement G = 3,5 molécules décomposées pour 100 eV d'énergie absorbée.

La décomposition par les particules α montre, elle aussi, la formation, en régime statique, des seuls produits N_2 et H_2 en proportions stœchiométriques. On trouve G = 3 à 3,3.

Les différences entre ces valeurs de G peuvent être attribuées en partie au moins à la composition différente des rayonnements mis en œuvre.

N° 73. — SUR LA DISPERSION DE POROSITÉ DES REVÊTEMENTS

par Maurice BONNEMAY

[*Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S., Bellevue.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.1.56.)

SOMMAIRE

On expose une méthode permettant de tracer, à partir des données de l'expérience, la courbe de fréquence qui caractérise la répartition de la porosité d'un revêtement électrolytique sur une électrode étendue formule d'extrapolation en fonction de l'épaisseur. Étude critique. Résultats relatifs à un cas particulier.

On a déjà rendu compte, dans des publications antérieures d'une méthode permettant d'étudier la porosité des revêtements en observant la manière dont les ions radioactifs traversent ce revêtement.

Pratiquement le support du revêtement est constitué par un métal rendu radioactif par exposition au rayonnement d'une pile atomique; le revêtement est ensuite réalisé. L'éprouvette est alors placée dans une solution aqueuse d'un sel du métal dont est constitué le support et on étudie le passage de la radioactivité dans cette solution.

La solution est initialement inactive; en portant en abscisses les temps et en ordonnées l'activité, on obtient une courbe dont l'aspect est représenté à la figure 1.

Fig. 1.

Bain CrO_3 250 g/litre,
So_4H_2 28,5
densité de courant 50 Amp/dm². Température 55°.
Durlté 900 vickers.

On voit qu'on ne décèle la présence de la radioactivité qu'après un certain laps de temps qui pour les revêtements épais de l'ordre de plusieurs dizaines de microns peut être *fort long* et qui caractérise la porosité du revêtement. Ce laps de temps, mesuré à partir de l'instant auquel on a plongé la plaque dans la solution a reçu le nom de temps de passage. La signification physique de ce temps de passage a déjà été analysée; nous n'y reviendrons pas ici.

A partir de l'instant auquel on a décelé le passage de la radioactivité on constate en considérant la figure 1 que la vitesse de passage de l'activité croît assez rapidement puis devient constante (partie rectiligne). Ce régime stationnaire de la vitesse a une durée qui dépend de l'activité initiale du support et du volume du récipient pour un revêtement donné, il se termine par une période de décroissance asymptotique de la vitesse vers O. Il est toujours possible de se placer dans des conditions expérimentales telles que l'on se trouve très loin de cette dernière phase.

La porosité d'un revêtement est généralement due à l'existence de pores plus ou moins cylindriques ou de failles plus ou moins ramifiées. On ne possède aucun renseignement sur la forme réelle de ces microcanaux et il semble impossible de traiter le problème réel de la porosité. On peut cependant imaginer, qu'à un revêtement donné, on fait correspondre un revêtement fictif, ayant les mêmes caractéristiques du point de vue de la porosité, et d'épaisseur uniforme, mais possédant des pores cylindriques.

Si l'on imagine que tous ces pores sont semblables, on constatera que la radioactivité passera en solution dès que l'électrolyte aura traversé le revêtement; le temps de passage sera le même pour tous les pores et par conséquent la courbe de la figure 1 se présentera sous forme d'une droite décalée par rapport à l'origine d'une durée égale au temps de passage. Si au contraire, on imagine que tous les pores n'ont pas les mêmes caractéristiques, alors, le liquide traversera certains d'entre eux plus vite que d'autres, le moment auquel on décèlera la radioactivité ne correspondra pas au temps de passage qui caractérise une

espèce de pores uniques, car pendant un certain temps le nombre des pores à travers lesquels se transmet la radioactivité va augmenter. Il en résulte que la vitesse de passage et par suite la pente de la courbe de la figure 1 va augmenter pendant ce même temps. Cette augmentation cessera quand tous les pores seront traversés. En d'autres termes l'existence d'une portion incurvée vers le haut, au début de la courbe $N=\varphi(t)$ peut s'interpréter comme étant due à une hétérogénéité de porosité du revêtement.

Afin de n'être amené à formuler aucune hypothèse sur la forme des pores, nous prendrons comme variable, la surface nue de l'électrode S, c'est-à-dire la surface par laquelle s'effectue le passage qui aboutit à l'apparition de radioactivité en solution. Il est évident que cette surface est égale à

$$S = \int_0^\infty s n_s \, ds \qquad (1)$$

où n_s représente le nombre de pores de surface comprise entre s et $s + ds$.

Par raison de simplicité nous allons traiter le problème dans deux approximations

— en admettant que la vitesse de passage de la radioactivité pour une surface quelconque mais fixe est constante.

— en admettant que cette vitesse varie en fonction du temps suivant la courbe classique des phénomènes d'échanges.

Première approximation.

La vitesse de passage $\frac{dN}{dt}$ peut s'écrire K S ou S est une fonction de t; il résulte que

$$\frac{d^2N}{dt^2} = K \frac{dS}{dt} \qquad (2)$$

Cet accroissement de la surface d'échange S en fonction du temps est due, nous l'avons vu, au fait que pendant la durée séparant les instants t et $t + dt$, certains pores ont été traversés par l'électrolyte, ces pores sont ceux auxquels correspondent précisément des temps de passages compris entre t et $t + dt$. Comme il a été montré par ailleurs que le temps de passage caractérise la porosité, la détermination de la fonction $\frac{dS}{dt}$ renseignera donc sur l'homogénéité de la répartition de la porosité du revêtement.

Pratiquement on portera donc en ordonnées la grandeur $\frac{d^2N}{dt^2}$ qui peut être obtenue à partir de la courbe expérimentale (1); et en abscisses le temps t. La courbe obtenue reproduira, à une constante près, la courbe de fréquence qui caractérise la répartition des pores en fonction de leur porosité mesurée par le temps de passage.

Ce calcul appliqué au cas réel représenté par la courbe (1) de la figure 2 qui se rapporte à un revêtement en chrome sur cuivre conduit à la courbe de fréquence (1). La courbe 2 représente la variation de la vitesse de passage.

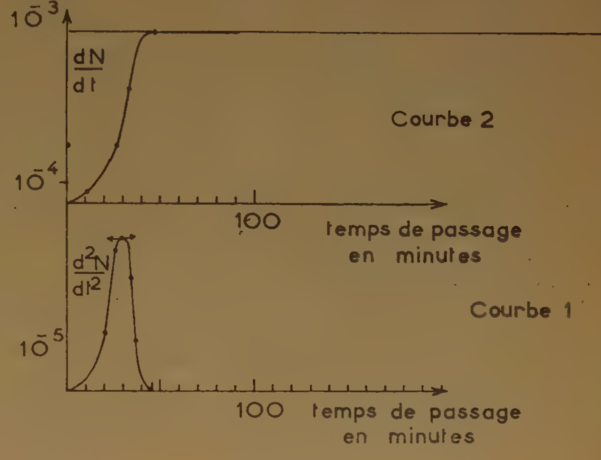


Fig. 2.

à partir de ces données on peut donc définir avec précision :

— le temps de passage moyen

— le degré d'hétérogénéité

par les formules classiques.

Seconde approximation.

Tout ce qui précède est applicable à des échanges lents, pour lesquels on peut considérer que la vitesse de passage de la radioactivité reste constante pendant toute la durée des expériences Dans le cas où il ne serait pas possible d'admettre la constance de cette vitesse il est cependant possible d'utiliser la méthode qui vient d'être développée en tenant compte du nouvel aspect du phénomène.

Il est connu que le passage de la radioactivité en solution obéit à la loi

$$n = n_0 (1 - e^{-kt}) \qquad (3)$$

où k est une constante et n_0 l'activité limite.
Il en résulte que la vitesse pour une surface homogène s'exprime par :

$$v = k\, n_0 \exp^{-kt} \qquad (4)$$

et que, par suite, l'équation doit s'écrire

$$\frac{dN}{dt} = K\, k n_0 e^{-kt}\, S(t) \qquad (5)$$

ce qui conduit à

$$\frac{d^2N}{dt^2} = - K k^2 n_0 e^{-kt} S(t) + K k n_0 e^{-kt} \frac{dS}{dt}(t) \quad (6)$$

$$= -k \frac{dN}{dt} + k K n^0 e^{-kt} \frac{dS(t)}{dt} \quad (7)$$

$$= -\frac{dN}{dt}\left(k - \frac{d}{dt} \ln S(t)\right) \quad (8)$$

$\frac{dN}{dt}$ et $\frac{d^2N}{dt^2}$ sont des grandeurs expérimentales k peut être calculé à partir de la courbe de passage relative à une plaque nue. On peut donc obtenir indifféremment la courbe log S $(t) = \psi(t)$ par l'équation 8. Ou

$$\frac{dS}{dt}(t) = \frac{e^{kt}}{K'n_0}\left(\frac{d^2N}{dt^2} + k\frac{dN}{dt}\right)$$

c'est-à-dire la courbe de fréquence cherchée.

L'étude de la courbe $N = \varphi(t)$ permet donc d'obtenir des renseignements sur l'homogénéité des revêtements.

La comparaison des courbes en fonction de l'épaisseur est intéressante.

Il est en effet possible d'en prévoir la forme à partir des résultats déjà obtenus. Ces résultats montrent que le logarithme du temps de passage est proportionnel à l'épaisseur :

$$axe = a + b \ln t (*) \quad (9)$$

il en résulte que la courbe de dispersion du revêtement d'épaisseur e_0 quelconque, se déduit de celle du revêtement d'épaisseur e par la transformation

$$t = t_0 \exp \frac{e - e_0}{b} \quad (10)$$

Si donc on considére la courbe de dispersion d'un revêtement d'épaisseur e_0, on obtiendra celle du revêtement d'épaisseur e effectué toutes choses égales par ailleurs en multipliant les abscisses par

$$\exp \frac{e - e_0}{b} \quad (11)$$

(*) a et b constantes qui caractérisent les conditions électrochimiques du dépôt.

Il apparaît donc que l'hétérogénéité de porosité augmente avec l'épaisseur d'une *manière exponentielle.*

Remarque

La forme de la courbe $N = \varphi(t)$ peut permettre de décider dans quel cas la seconde approximation doit être appliquée.

On a, en effet, lorsque cette courbe présente une partie rectiligne, et dans cette partie :

$$\frac{dN}{dt} = \text{constante} = u \quad (12)$$

$$\frac{d^2N}{dt^2} = -k\frac{dN}{dt} + K' n_0 e^{-kt} \frac{dS}{dt}(t) = 0 = \quad (13)$$

$$-\frac{dN}{dt}\left(k - \frac{d}{dt} 1 n S(t)\right) \quad (14)$$

d'après ce qui précède l'on tire

$$S = S_0 e^{+kt} \quad (15)$$

La surface augmenterait donc exponentiellement avec le temps, l'exposant caractérisant cette croissance étant précisément la constante de vitesse du phénomène d'échange.

Cette circonstance ne peut être générale.

Il en résulte donc que, dans la seconde approximation, la courbe $N = \varphi(t)$ ne peut être, en général, considérée comme possédant une partie rectiligne. Si donc la précision des mesures, conduit cependant à conclure à l'existence d'une telle partie rectiligne, on doit conclure que la première approximation suffit.

Celle-ci conduit en effet à

$$S(t) = \text{Constante.} \quad \frac{dS}{dt} = 0$$

$$\frac{dN}{dt} = KS \quad (16)$$

On peut donc conclure que la seconde approximation ne doit être utilisée que lorsque la courbe $N = \varphi(t)$ ne présente pas de partie rectiligne, à la précision des expériences.

N° 74. — THEORIE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE DES GAZ DU TYPE LANGMUIR,

par Géza SCHAY

[*Institut Central des Recherches Chimiques de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest*]

(*Manuscrit reçu le* 26.4.56)

SOMMAIRE

L'équation de Langmuir peut être dérivée par les méthodes de la thermodynamique statistique non seulement en cas de centres d'adsorption distincts, mais aussi si on suppose une surface tout à fait homogène du point de vue énergétique et que l'on traite la phase adsorbée essentiellement comme un gaz parfait de deux dimensions. Le seul écart de la perfection envisagé est le fait que chaque molécule adsorbée rend une portion effective β de la surface inaccessible pour d'autres molécules. La théorie peut être étendue aux mélanges de plusieurs gaz. Le résultat, en cas de deux gaz, est analogue aux équations de Markham et Benton, si l'aire occupée par les deux sortes de molécules (β_1 et β_2) est supposée égale. En admettant l'inégalité de β_1 et β_2, non seulement le fait expérimental que les valeurs asymptotiques des isothermes sont différentes pour les deux composants reçoit une explication naturelle, mais par suite de facteurs de correction qui entrent alors dans les équations, la divergence calculée des isothermes partielles des composants est augmentée. Ceci est en accord avec l'expérience en ce qui concerne la validité des équations de Markham et Benton, la séparation calculée par ces équations étant plus petite que celle trouvée expérimentalement. Nos propres mesures faites sur l'adsorption de mélanges de CO_2 et C_2H_4 sur un charbon actif ont démontré que les courbes calculées par la nouvelle théorie se rapprochent remarquablement des données expérimentales.

Selon les théories généralement admises sur l'adsorption des gaz sur des surfaces solides, une dérivation correcte de l'équation de Langmuir n'est possible que si l'on opère avec des centres d'attraction distincts, c'est-à-dire que l'on suppose que les molécules adsorbées sont localisées sur la surface. Nous pouvons citer par exemple Fowler et Guggenheim (1) : « The isotherms must hold whatever the kinetics of the processes, provided only that the molecules are adsorbed on to definite sites and do not interact with one another ». Il faut ajouter à cette assertion que la validité de la simple équation de Langmuir est liée également à la condition que les centres d'attraction soient uniformes du point de vue énergétique. Nous savons bien que généralement ce n'est pas le cas, même si nous nous bornons à l'adsorption purement physique causée par les forces van der Waals, lorsque les forces de dispersion sont prédominantes.

Des mesures calorimétriques ont montré cependant qu'en bien des cas la variation de la chaleur différentielle d'adsorption n'est considérable que pour les premières portions de gaz adsorbées et que cette chaleur reste pratiquement constante pour les portions suivantes (2). On peut donc conclure qu'à part la première partie de l'isotherme, la condition d'uniformité de la surface est pratiquement remplie en certains cas. Ainsi l'équation de Langmuir devrait être applicable dans ce domaine, pourvu que l'interaction des molécules adsorbées reste négligeable, ce qui exclut naturellement les parties de l'isotherme d'adsorption où les molécules adsorbées sont déjà considérablement serrées. En fait, l'expérience prouve que souvent les parties intermédiaires des isothermes d'adsorption peuvent être décrites correctement par l'équation de Langmuir, par exemple dans le cas de l'adsorption à la température normale du bioxyde de carbone ou de l'éthylène sur des charbons actifs ou sur des gels de silice, jusqu'à la pression atmosphérique (3).

Or, le fait que sur la même surface l'adsorption maximum apparente (la quantité a_m de l'équation de Langmuir) est différente pour les divers gaz, présente une grave difficulté si on s'en tient à la conception des centres d'adsorption distincts, car il est difficile de donner une raison valable pour la variation du nombre des centres en cas d'adsorption purement physique. Le premier but des considérations suivantes est de montrer que la supposition de centres distincts n'est pas indispensable pour arriver à l'équation de Langmuir. Nous partirons au contraire de l'hypothèse que la couche monomoléculaire selon Langmuir soit un gaz à deux dimensions, c'est-à-dire que les molécules adsorbées soient complètement mobiles, parallèlement à la surface solide. Cette idée n'est point neuve, nous pouvons citer par exemple W. Band (4) qui, entre autres, a traité un modèle analogue par la mécanique statistique, et J. H. de Boer (5) qui a discuté le même problème du point de vue de l'équation d'état de van der Waals en deux dimensions. Mais jusqu'à présent tous les auteurs sont d'accord qu'un tel modèle n'est pas

capable de fournir la simple équation de LANGMUIR. Nous sommes d'avis que cette conclusion est la conséquence du fait que jusqu'ici on a dès le début tenu compte de l'intraction énergétique des molécules adsorbées. Nous sommes d'accord avec GUGGENHEIM (voir la citation ci-dessus) que l'une des conditions de la validité de l'équation de LANGMUIR est la supposition que cette intraction soit négligeable.

Notre modèle de l'état du gaz adsorbé est donc essentiellement celui d'un gaz parfait à deux dimensions, le mouvement de translation perpendiculaire à la surface étant remplacé par un degré de liberté vibratoire dont le potentiel est fonction seulement de la distance perpendiculaire mais est invariable dans les directions parallèles à la surface. Or, on obtient une valeur-limite pour la quantité adsorbée seulement si l'on admet que toute molécule se trouvant sur la surface en occupe une portion effective, β, qui n'est pas accessible à d'autres molécules. On pourrait nommer β la « co-surface » d'une molécule, par analogie avec le co-volume b de van der WAALS. La présentation thermodynamique-statistique de ce modèle de l'adsorption est la suivante ([6]).

La fonction de partition de notre gaz à deux dimensions est

$$P_a = P^{tr}_a P^i_a = \frac{2\pi mkT}{h_2} A' P^i_a \quad (1)$$

où P^{tr}_a est la fonction de partition des deux degrés de translation, P^i_a celle des degrés de liberté intérieurs (y compris la vibration perpendiculaire à la surface, c'est-à-dire l'énergie d'adsorption), enfin A' l'étendue effective de la surface adsorbante, A. Soit N_a le nombre moyen des molécules adsorbées à un instant donné; leur énergie libre est alors :

$$\frac{F_a}{kT} = -N_a ln P_a + N_a(ln N_a - 1)$$
$$= -N_a ln A' + N_a ln\left[\frac{h^2}{2\pi mkTP^i_a}\right] + N_a(ln N_a - 1) \quad (2)$$

La relation entre la surface totale A et sa partie effective A' peut être établie de la manière suivante ([7]). Plaçons par la pensée les molécules l'une après l'autre sur la surface : pour la première toute la surface A est accessible, pour la seconde $(A-\beta)$ seulement, pour la troisième $(A-2\beta)$ etc. La probabilité de la présence simultanée des N_a molécules sur la surface étant le produit de ces expressions, on a ainsi

$$A' = [A(A-\beta)(A-2\beta).....]1/_{N_a} \quad (3)$$

ou

$$N_a ln A' = \sum_{q=0}^{N_a-1} ln(A - q\beta). \quad (4)$$

En introduisant, par définition

$$N_m = \frac{A}{\beta} \quad (5)$$

la relation (4) se transforme en

$$N_a ln A' = \sum_{q=0}^{N_a-1} ln(N_m - q) + N_a ln\beta$$
$$= ln\frac{N_m!}{(N_m - N_a)!} + N_a ln\beta. \quad (6)$$

Pourvu que $(N_m - N_a)$ soit un nombre suffisamment grand, les factoriels peuvent être exprimés approximativement par la formule de STIRLING, avec le résultat

$$\sum_{q=0}^{N_a-1} ln(N_m - q)$$
$$= N_m(ln N_m - 1) - (N_m - N_a) ln(N_m - N_a) - 1 \quad (7)$$

et en introduisant cette expression dans (6) et ensuite dans (2), on a pour l'énergie libre du gaz adsorbé

$$\frac{F_a}{kT} = -N_m ln N_m + (N_m - N_a) ln(N_m - N_a)$$
$$+ N_a ln N_a + N_a ln\left[\frac{h^2}{2\pi mkT\beta P^i_a}\right] \quad (8)$$

De cette expression on dérive le potentiel chimique

$$\frac{\mu_a}{kT} = \frac{1}{kT}\frac{\partial F_a}{\partial N_a} = ln\left[\frac{N_a}{N_m - N_a}\right] + ln\left[\frac{h^2}{2\pi mkT\beta P^i_a}\right] \quad (9)$$

Le potentiel chimique du gaz normal qui a trois degrés de liberté de translation, est

$$\frac{\mu_g}{kT} = ln\left[\frac{p}{kT}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}P^i_g}\right] \quad (10)$$

où p est la pression du gaz et P^i_g la fonction de partition des degrés de liberté intérieurs.

La condition de l'équilibre thermodynamique étant l'égalité de μ_a et μ_g, l'isotherme d'adsorption résultant de (9) et (10) est

$$N_a = N_m \frac{bp}{1+bp}, \quad (11)$$

c'est-à-dire l'équation de LANGMUIR, dont la constante caractéristique b est définie pour le modèle adopté par l'équation

$$b = \beta \frac{h}{(2\pi m)^{1/2}(kT)^{3/2}} \frac{P^i_a}{P^i_g} \quad (12)$$

La valeur asymptotique de N_a, pour grandes p, est N_m, mais d'après l'équation de définition (5) on voit que, la surface adsorbante A étant donnée, N_m

est inversement proportionnel à β. D'après sa définition il est d'autre part évident que β doit avoir en général une valeur différente pour les divers gaz, donc la valeur asymptotique de l'isotherme doit être différente aussi. Il faut bien se rappeler cependant que N_m n'a qu'une signification formelle et ne peut certainement pas être identifié au nombre des molécules formant la couche monomoléculaire serrée que l'on calcule par exemple par la méthode de B.E.T. (Brunaner-Emmett-Teller) pour déterminer l'étendue de la surface A. La supposition que l'intraction des molécules adsorbées soit négligeable doit cesser d'être applicable bien avant que cette couche soit formée.

La théorie peut être étendue sans difficultés au cas de l'adsorption d'un mélange de plusieurs gaz. Si l'on suppose que les valeurs caractéristiques β des gaz individuels soient identiques, on obtient des équations pour les isothermes des composants qui sont tout à fait analogues à celles dérivées pour la première fois par Markham et Benton [8] et ensuite par Damköhler [9] et Wilkins [10] par les méthodes de la statistique mécanique. Ces dérivations étant fondées sur l'hypothèse de centres d'attraction distincts, les valeurs asymptotiques sont forcément les mêmes pour les composants du mélange. L'identité des valeurs β est évidemment la supposition correspondante, si nous nous tenons au modèle développé cidessus. Or il est bien connu qu'un des défauts principaux de l'équation de Markham et Benton est justement l'identité des valeurs asymptotiques. On doit donc considérer des valeurs distinctes des β, ce qui peut se faire de la manière suivante.

Pour calculer la surface effective A', nous introduisons l'aire moyenne de surface β, définie, pour un mélange de deux composants par l'équation

$$\beta = \frac{N_1\beta_1 + N_2\beta_2}{N_1 + N_2} \qquad (13)$$

où N_1 et N_2 sont les nombres de molécules des deux espèces caractérisées par β_1 et β_2 et occupant la surface. En introduisant encore la définition :

$$N = \frac{A}{\beta} = \frac{A(N_1 + N_2)}{N_1\beta_1 + N_2\beta_2} \qquad (14)$$

on peut écrire par analogie avec (6) :

$$(N_1 + N_2)\,ln A' = ln\,\frac{N\,!}{[N - (N_1 + N_2)]\,!} + (N_1 + N_2)\,ln\beta$$
$$= N(ln N - 1) - [N - (N_1 + N_2)]$$
$$\left\{ ln[N - (N_1 + N_2)] - 1 \right\} + (N_1 + N_2)\,ln\beta. \qquad (15)$$

Par cela, l'expression de l'énergie libre du mélange adsorbé devient

$$\frac{F_a}{kT} = - N_1 ln\left[\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} P^i_{a1}\right] - N_2 ln\left[\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} P^i_{a2}\right]$$
$$+ N_1(ln N_1 - 1) + N_2(ln N_2 - 1) - N(ln N - 1)$$
$$+ [N - (N_1 + N_2)]\left\{ ln[N - (N_1 + N_2)] - 1 \right\}$$
$$- (N_1 + N_2)\,ln\beta. \qquad (16)$$

Avant d'effectuer les différentiations pour évaleur μ_{a1} et μ_{a2} on doit substituer les expressions explicites de β et N dans (16). On obtient alors par exemple :

$$\frac{\mu_1}{kT} = ln\left[\frac{h^2}{2\pi m_1 kT P^i_{a1}}\right] + ln\left[\frac{N_1}{A - (N_1\beta_1 + N_2\beta_2}\right]$$
$$+ \frac{N_2(\beta_2 - \beta_1)}{N_1\beta_1 + N_2\beta_2}\left\{ \frac{A}{N_1\beta_1 + N_2\beta_2}\, ln\left[1 - \frac{N_1\beta_1 + N_2\beta_2}{A}\right] + 1 \right\} \qquad (17)$$

et une expression analogue pour l'autre composant du mélange (naturellement avec les index correspondants). L'expression (10) reste valable aussi pour chaque composant d'un mélange de gaz parfaits si l'on y substitue la pression partielle. On a donc pour l'équilibre de l'adsorption

$$\frac{N_1}{A - (N_1\beta_1 + N_2\beta_2)}\, E_1 = \frac{h}{(2\pi m_1)^{1/2}(kT)^{3/2}}\,\frac{P^i_{a_1}}{P^i_{g_1}}\, p_1 = \frac{b_1 p_1}{\beta_1}$$

et (18)

$$\frac{N_2}{A - (N_1\beta_1 + N_2\beta_2)}\, E_2 = \frac{h}{(2\pi m_2)^{1/2}(kT)^{3/2}}\,\frac{P^i_{a_2}}{P^i_{g_2}}\, p_2 = \frac{b_2 p_2}{\beta_2}$$

ou

$$\frac{N_1\beta_1}{A - (N_1\beta_1 + N_2\beta_2)} = \frac{b_1 p_1}{E_1}$$

$$\text{et} \quad \frac{N_2\beta_2}{A - (N_1\beta_1 + N_2\beta_2)} = \frac{b_2 p_2}{E_2} \qquad (19)$$

si l'on désigne par $ln E_1$ le dernier terme de l'équation (17) et par $ln E_2$ l'expression correspondante pour le second composant. On voit que b_1 et b_2 sont les constantes caractéristiques des composants purs, en accord avec la définition (12).

Le système d'équations (19) peut être aisément transcrit sous une forme qui est analogue des équations de Markham et Benton :

$$N_1 = \frac{A}{\beta_1}\,\frac{b_1 p_1}{E_1 + b_1 p_1 + \frac{F_1}{E_2} b_2 p_2}$$

$$\text{et} \quad N_2 = \frac{A}{\beta_2}\,\frac{b_2 p_2}{E_2 + \frac{E^2}{E_1} b_1 p_1 + b_2 p_2} \qquad (20)$$

Or, par la définition (5)

$$A = N_{m_1}\beta_1 = N_{m_2}\beta_2 \qquad (21)$$

et par conséquent :

$$N_1 = N_{m_1}\,\frac{b_1 p_1}{E_1 + b_1 p_1 + \frac{E_1}{E_2}\, b_2 p_2}$$

$$\text{et} \quad N_2 = N_{m_2}\,\frac{b_2 p_2}{E_2 + \frac{E_2}{E_1}\, b_1 p_1 + b_2 p_2} \qquad (22)$$

On voit bien que ces équations deviennent identiques à celles de MARKHAM et BENTON si la condition

$$E_1 = E_2 = 1 \qquad (23)$$

est satisfaite. C' est évidemment le cas si $\beta_1 = \beta_2$, ce qui veut dire que l'aire occupée par chacun des deux composants est la même. Comme il a été déjà indiqué ci-dessus, cette dernière supposition conduit aux équations de MARKHAM et BENTON non seulement pour le modèle de centres dinstincts, mais aussi bien pour un gaz complètement mobile à deux dimensions comme nous l'avons supposé.

Pour une comparaison des équations (22) avec l'expérience il convient de substituer aux nombres N, les quantités adsorbées par unité de masse du solide :

$$a_1 = a_{m_1} \frac{b_1 p_1}{E_1 + b_1 p_1 + \frac{E_1}{E_2} b_2 p_2}$$

$$\text{et} \quad a_2 = a_{m_2} \frac{b_2 p_2}{E_2 + \frac{E_2}{E_1} b_1 p_1 + b_2 p_2} \qquad (24)$$

et d'éliminer en même temps à l'aide des équations (21) les co-surfaces β_1 et β_2 de la définition des quantités E_1 et E_2, avec le résultat

$$lnE_1 = \frac{a_2\left(\frac{1}{a_{m_2}} - \frac{1}{a_{m_1}}\right)}{\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}} \left\{ \frac{1}{\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}} \, ln\left[1 - \left(\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}\right)\right] + 1 \right\}$$

et

$$lnE = \frac{a_1\left(\frac{1}{a_{m_1}} - \frac{1}{a_{m_2}}\right)}{\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}} \left\{ \frac{1}{\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}} \, ln\left[1 - \left(\frac{a_1}{a_{m_1}} + \frac{a_2}{a_{m_2}}\right)\right] + 1 \right\} \qquad (25)$$

Les constantes a_{m1}, a_{m2}, b_1 et b_2 étant fixées par les isothermes des composants purs, les équations permettent de calculer les isothermes des mélanges. Pour faire ceci on commence par établir des valeurs provisoires de a_1 et a_2, en supposant $E_1 = E_2$ dans les équations (24). Avec ces valeurs de a_1 et a_2, on calcule ensuite lnE_1 et lnE_2 par les équations (25) et on obtient une seconde approximation pour a_1 et a_2. L'itération de ce procédé conduit rapidement aux valeurs finales (dans l'exemple ci-dessous, la seconde approximation est pratiquement déjà la définitive).

Pour vérifier les équations dérivées, nous avons mesuré les isothermes d'adsorption du bioxyde de carbone et de l'éthylène à 20° C et jusqu'à la pression atmosphérique, sur un charbon actif commercial (« Nuxit A », activé avec du chlorure de zinc, surface spécifique 800-900 m²/g). Le tableau I contient les résultats et en même temps des valeurs calculées par l'équation de LANGMUIR, en utilisant les constantes données en tête de ce tableau. On voit que la représentation est en effet bien satisfaisante. Nous avons déterminé aussi l'adsorption de différents mélanges des deux gaz sur le même charbon, la somme des pressions partielles étant toujours 1 atmosphère. La méthode expérimentale était celle de la chromatographie frontale que nous avons adaptée à la détermination d'isothermes d'adsorption, non seulement de gaz purs mais aussi de mélanges [11]. Les résultats obtenus avec les mélanges sont résumés dans le tableau II. La première colonne donne la pression partielle de l'éthylène (celle du CO_2 étant toujours $1 - p_{C_2H_4}$), la deuxième colonne la quantité d'éthylène adsorbée à l'équilibre (en millilitres normaux), la troisième celle du bioxyde de carbone. En colonne 4, se trouvent les fractions molaires de l'éthylène dans la phase adsorbée $[x_{C_2H_4} = a_{C_2H_4}/(a_{C_2H_4} + a_{CO_2})]$ qui, comparées avec les valeurs respectives de $p_{C_2H_4}$, sont une mesure de la séparation effectuée par l'adsorption. La colonne 5 contient enfin la somme des quantités adsorbées, en fractions des quantités adsorbées à l'état pur à la même pression totale. Selon la règle empirique de LEWIS et GILLILAND [12] ces sommes devraient être égales à l'unité. On voit que ce n'est pas exactement le cas, point que nous allons examiner.

TABLEAU I

Isothermes d'adsorption de CO_2 *et* C_2H_4 *sur « Nuxit A », à 20° C.*

CO_2 $a_{m1} = 64{,}5$ *n*-ml/g; $b_1 = 1{,}246$ atm^{-1}			C_2H_4 $a_{m2} = 82{,}0$ *n*-ml/g; $b_2 = 1{,}690$ atm^{-1}		
p(atm.)	*a*(exp.)	*a*(cal.)	*p*(atm.)	*a*(exp.)	*a*(cal.)
0,144	10,2	9,8	0,100	12,0	11,9
0,298	17,5	17,5	0,239	23,4	23,6
0,413	21,4	21,9	0,360	30,8	31,0
0,615	27,9	28,0	0,542	38,8	39,2
0,768	31,5	31,6	0,733	45,7	45,4
1,000	35,8	35,8	1,000	51,5	51,5

Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement aussi dans les figures 1 et 2. Les

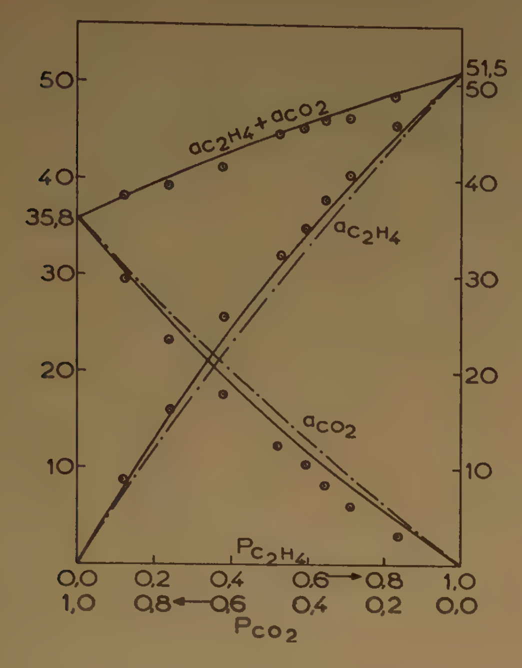


Fig. 1. — Isotherme d'adsorption des mélanges de C_2H_4 et CO_2
——— courbes correspondant aux équations (24).
—.— courbes correspondant aux équations de M. et B.
⊙ points expérimentaux.

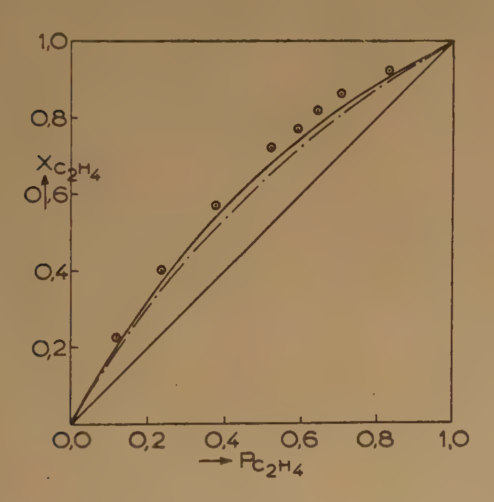


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre de l'adsorption des mélanges de C_2H_4 et CO_2.

courbes en trait plein représentent les valeurs calculées par les équations (24) et (25), en utilisant des quantités a_m et b données en tête du tableau I et qui sont dérivées des isothermes des composants purs. Les courbes en traits et points alternants résultent les équations (24) si on pose $E_1 = E_2 = 1$, mais avec des a_m individuels. On voit bien que par c'est-à-dire les équations de Markham et Benton,

TABLEAU II

Adsorption des mélanges de CO_2 et C_2H_4 sur « Nuxit A », à 20° C et sous la pression totale d'une atm.

1	2	3	4	5
$p_{C_2H_4}$ (atm.)	$a_{C_2H_4}$	a_{CO_2}	$x_{C_2H_4}$	$\frac{a_{C_2H_4}}{a^0_{C_2H_4}} + \frac{a_{CO_2}}{a^0_{CO_2}}$
0,000	0,0	35,8	0,000	1,000
0,121	8,7	29,5	0,228	0,994
0,238	16,1	23,3	0,408	0,964
0,379	23,7	17,6	0,573	0,952
0,525	32,2	12,3	0,723	0,970
0,593	35,0	10,4	0,772	0,973
0,645	38,0	8,2	0,822	0,969
0,708	40,6	6,0	0,872	0,955
0,836	45,8	3,0	0,938	0,974
1,000	51,5	0,0	1,000	1,000

l'introduction des expressions E_1 et E_2 l'accord avec l'expérience devient nettement meilleur. Ceci est dû au fait que la différence $(1/a_{m2} - 1/a_{m1})$ figure avec le signe inverse dans les expressions (25) de $ln E_1$ et $ln E_2$, et par conséquent, si $E_1 > 1$, la condition $E_2 < 1$ est forcément remplie (numériquement on a par exemple : $E_1 = 1{,}085$ et $E_2 = 0{,}955$ pour la pression partielle 0,5). La divergence des courbes représentant a_1 et a_2 et la séparation calculée sont donc augmentées, en comparaison avec les formules de Markham et Benton. Il faut néanmoins constater que les courbes calculées n'atteignent pas complètement les points expérimentaux, ce qui n'est pas surprenant, vu la simplification adoptée dans nos déductions, à savoir que l'intraction des molécules adsorbées soit complètement négligeable.

Comme il a été déjà mentionné, nos mesures ne sont pas exactement conformes à la règle de Lewis et Gilliland. Si l'on accepte la théorie développée ci-dessus on en voit facilement la cause. La règle peut être dérivée des équations de Markham et Benton, et serait encore valable si les déviations de ces équations étaient symétriques pour les deux composants. Mais une telle symétrie n'existe pas exactement, déjà les valeurs calculées en tenant compte de E_1 et E_2 ne sont pas conformes à la règle, et les quantités expérimentales encore moins. La colonne 5 du tableau II prouve cependant que les déviations ne sont pas très marquées et n'excèdent pas de beaucoup les erreurs expérimentales habituelles.

Mes remerciements sont dus à mes collègues P. Fejes, J. Szathmáry, Gy. Székely et Mme G. Szigetvári pour leur étroite collaboration tant au développement de la théorie qu'à l'exécution des expériences.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Fowler et Guggenheim. — *Statistical Thermodynamics*, p. 427, Cambridge, 1949.
(2) Voir p. e. A. V. Kiseliev et al. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 1951, **76**, 625.
(3) Voir p. e. A. Eucken. — *Lehrb. d. Chem. Physik.*, 1949, 3e édi., II/2, 1213.
(4) W. Band. — *Journ. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 178.
(5) J. H. de Boer. — *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford, 1953.
(6) G. Schay. — *Acta Chim. Hung.*, 1953, **3**, 511.
(7) Voir Gurney. — *Introduction to Statistical Mechanics*, sec. 145, Mc Graw-Hill, 1949.
(8) E. C. Markham et A. F. Benton. — *Journ. Am. Chem.* 1931, **53**, 497.
(9) G. Damköhler. — *Zeitschr. phys. Chem. B*, 1933, **23**, 58.
(10) F. J. Wilkins. — *Nature*, 1938, **141**, 1058.
(11) Pour le principe de la méthode voir G. Schay et Gy. Székely. — *Acta Chim. Hung.*, 1954, **5**, 167; pour les détails, un article sous presse, dans *Acta Chim. Hung.*
(12) W. K. Lewis, E. R. Gilliland et al. — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **42**, 1319.

N° 75. — ÉTUDE CINÉTIQUE DU COMPORTEMENT RADIOCHIMIQUE DES COMPLEXES DU FER AVEC L'ORTHOPHÉNANTHROLINE ET L'α-α'-DIPYRIDYLE,

par Jacques PUCHEAULT

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.4.56.)

SOMMAIRE

Quand on irradie aux rayons γ des solutions d'α-α'-dipyridyle ferreuse en milieu H_2SO_4, 0,8N, on observe une oxydation dont le rendement radiochimique est celui de l'oxydation du sulfate ferreux dans les mêmes conditions. En milieu neutre, il y a au contraire une réduction de l'α-α'-dipyridyle ferrique analogue à celle qu'on a déjà constatée, quelle que soit l'acidité, pour l'orthophénanthroline ferrique (ferrine). Cette différence de comportement radiochimique, en milieu acide, des deux complexes est interprétée ici par la différence de leurs vitesses de dissociation.

Dans les longues irradiations de la ferrine (> 2 h) l'effet de la dissociation du complexe ferreux est masqué par l'action réductrice, pendant l'irradiation même, du peroxyde d'orthophénanthroline formé. L'étude de la cinétique de ces phénomènes montre que cette réduction de la ferrine par le peroxyde passe par l'intermédiaire d'un composé tel qu'un complexe ferrique peroxydé.

A. INTRODUCTION

Dans un travail précédent [1], nous avons étudié avec M. Lefort la réduction par les rayons γ de l'orthophénanthroline ferrique (ferrine) en orthophénanthroline ferreuse (ferroïne). Nous avons signalé notamment que cette réduction était accompagnée d'un important effet prolongé responsable d'environ 60 % de la transformation. Cet effet prolongé n'avait lieu que pour des irradiations effectuées en présence d'air et nous avons montré qu'il était dû à l'oxydation de l'orthophénanthroline en un peroxyde capable ensuite de réduire lentement la ferrine. Compte tenu de l'effet prolongé, le rendement radiochimique de la réduction (nombre de molécules réduites pour 100 ev absorbés) était de 9,6 à pH 3,5 et de 7,8 en milieu H_2SO_4 0,8 N(*). Ces différents résultats et notamment la prolongation de l'effet réducteur du peroxyde, étaient obtenus pour des durées d'irradiations ne dépassant pas 2 h environ.

Le but de l'étude que nous allons exposer ici était en premier lieu de comparer le comportement radiochimique de l'α-α'-dipyridyle ferrique avec celui de la ferrine. L'α-α'-dipyridyle a de nombreux points de ressemblance avec l'orthophénanthroline [4] :

1) Tout d'abord il y a analogie de formule

— pour la base libre qui ne diffère de celle de l'orthophénanthroline que par un cycle benzénique,

— pour le complexe ferreux Fe(dipy)$_3^{++}$, complexe chelaté comme la ferroïne, avec trois molécules de base pour un ion Fe^{++},

— pour le complexe ferrique bleu, obtenu par oxydation du complexe ferreux : Fe(dipy)$_3^{+++}$.

2) Par addition de Fe^{3+} à la base on obtient une forme brune probablement semblable à la ferrine brune.

3) Les spectres d'absorption de la base et des complexes sont analogues à ceux de l'orthophénanthroline et de ses dérivés. L'α-α'-dipyridyle ferreuse est rouge et se dose spectrophotométriquement à 520 mμ, après mise en tampon acétique, comme c'est le cas de la ferroïne.

4) Enfin, le potentiel normal d'oxydo-réduction du système α-α'-dipyridyle ferreuse — α-α'-dipyridyle ferrique est 1,06 v comme celui du système ferroïne ferrine, on peut donc supposer que l'action des radicaux sera la même dans les deux cas.

Néanmoins, la molécule d'α-α'-dipyridyle a un degré de liberté que ne possède pas celle d'orthophénanthroline : la rotation est possible autour de la liaison qui joint les deux cycles pyridyliques. Ceci se traduit notamment par une moins grand

(*) Ces valeurs sont rapportées à un rendement d'oxydation du sulfate ferreux égal à 15,6, valeur maintenant couramment admise [2,3].

stabilité des complexes, qu'ont notée de nombreux auteurs [5, 6]. Nous verrons que cette différence entraîne une modification considérable du comportement radiochimique du système et ceci nous conduira à reprendre l'étude de la réduction de la ferrine avec des durées d'irradiations supérieures à 2 h, durées pendant lesquelles la réduction de la ferrine par le peroxyde d'orthophénanthroline n'est plus négligeable.

Sauf indication contraire au cours de l'article, les conditions d'irradiation en présence d'air par une source de radiocobalt et les méthodes expérimentales employées sont les mêmes que celles décrites dans le travail déjà cité [1].

B. ÉTUDE DE L'α-α'-DIPYRIDYLE. INFLUENCE DE LA DISSOCIATION

a) La réduction en milieu neutre.

En solution dans l'eau (pH 3,4), l'α-α'-dipyridyle ferrique est réduite par le rayonnement. La courbe 1

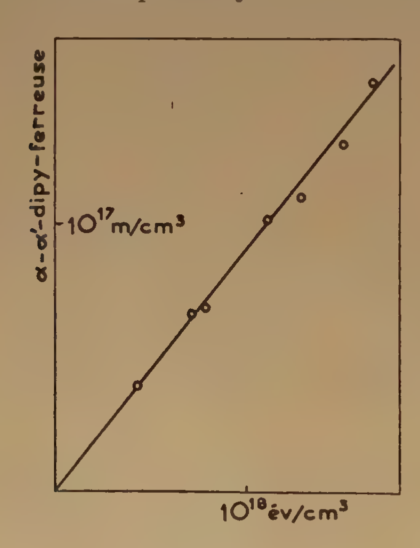


Fig. 1. — Réduction de $Fe(dipy)_3^+$ à pH 3,4

relative aux résultats d'irradiations d'une durée de l'ordre de 2 h, montre que la quantité réduite est sensiblement proportionnelle à la dose et que le rendement est d'environ G = 9,4. Ce rendement total comprend un effet prolongé qui intéresse approximativement 60 % de la réduction. Les mêmes expériences que nous avons effectuées pour caractériser le peroxyde d'orthophénanthroline [1] ont montré que cet effet prolongé était également dû à un peroxyde, mais que :

1) L'action réductrice de ce peroxyde était plus rapide et avait lieu en partie notable pendant l'irradiation même.

2) La formation du peroxyde décroissait rapidement en fonction de l'acidité; elle était diminuée de moitié en milieu H_2SO_4 0,8 N (fig. 2).

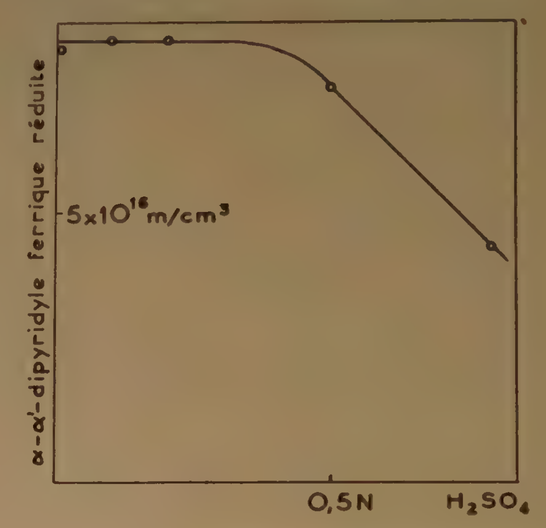


Fig. 2. — Formation de peroxyde par irradiation d'α-α'dipyridyle

E = 1,4.10^18^ eV/cm³; *t* = 4 h)

Le rendement total de réduction décroît quand l'acidité croît (fig. 3). En milieu H_2SO_4 0,3 N on n'observe plus aucune réduction.

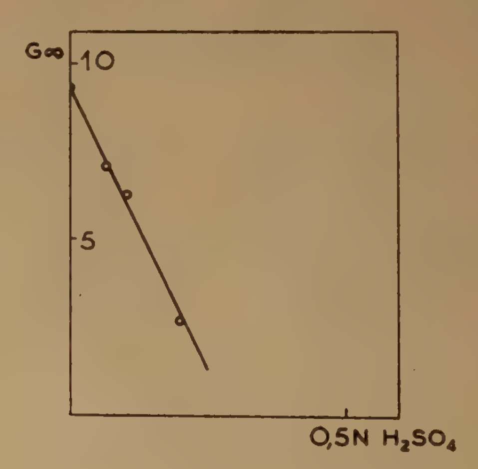


Fig. 3. — Réduction de $Fe(dipy)_3^{3+}$ et acidité

b) L'oxydation en milieu acide.

En milieu H_2SO_4 0,8 N, si on irradie des solutions d'α-α'-dipyridyle ferreuse parvenues à l'équilibre

de dissociation, on n'obtient plus après tamponnage la coloration initiale : une partie s'est oxydée en α-α'-dipyridyle ferrique. Cette oxydation est proportionnelle à la dose, elle peut être totale et a lieu avec un rendement G = 15,6 (fig. 4).

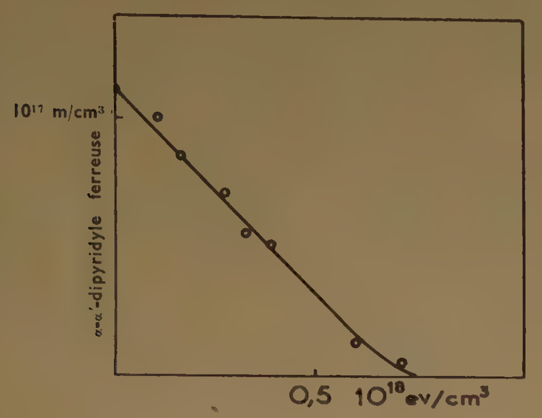


Fig. 4. — Oxydation de Fe (dipy)$_3^{++}$ en milieu H_2SO_4 0,8 N

Pour des solutions moins acides, ces oxydations ont également lieu avec un rendement de 15, 6 mais ne peuvent être rendues totales et aboutissent à un palier. Ce palier (fig. 5) correspond sensiblement à la quantité de Fe^{++} libre pour cette acidité.

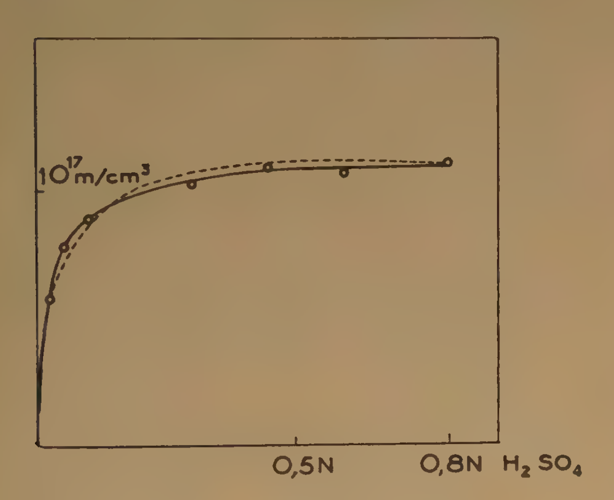


Fig. 5. — Oxydation de Fe (dipy)$_3^{++}$
—o—o— quantité maximum oxydée
------ Fe^{++} libre à l'équilibre

Il y a donc là une différence fondamentale avec l'orthophénanthroline. Dans l'article précédent (1) on a vu en effet qu'en présence de cette base, le Fe II n'était, pour ces acidités, pas oxydé par le rayonnement, et qu'au contraire le Fe III était réduit. Nous allons voir que l'étude cinétique des phénomènes qui ont lieu pendant l'irradiation peut expliquer cette différence si on fait intervenir la dissociation des complexes dans le schéma des réactions.

c) Intervention des équilibres de dissociation dans la cinétique.

Au cours d'une irradiation, la dissociation des complexes d'une part, l'action des radicaux libres de la radiolyse de l'eau d'autre part, tendent à faire parcourir aux formes chimiques présentes en solution, le cycle de réactions représenté par le schéma suivant en symbolisant la base complexante par b :

$$\begin{array}{ccc} Feb_3^{3+} & \underset{3'}{\overset{3}{\rightleftarrows}} & 3b + Fe^{3+} \\ \downarrow 1 & & \uparrow 2 \\ Feb_3^{++} & \underset{4'}{\overset{4}{\rightleftarrows}} & 3b + Fe^{++} \end{array}$$

Les actions du rayonnement sont notées par les flèches verticales 1 et 2 et les équilibres de dissociation par les doubles flèches horizontales 3 et 4. Quand l'irradiation a seulement une durée de l'ordre de 2 h, le cycle peut ne pas avoir le temps d'être parcouru entièrement et est freiné par la réaction la plus lente. L'aspect global des phénomènes dépendra donc :

1° De la concentration des produits initialement en solution. C'est ainsi qu'en faisant varier ces concentrations, nous avons observé des différences dans la quantité maximum de Fe^{++} oxydé par le rayonnement en présence d'α-α'-dipyridyle.

2° De l'acidité du milieu. Les ions H^+ déplacent les équilibres vers la droite grâce aux réactions :

$$Ph + H^+ \rightarrow Ph\ H^+$$
$$Dipy + H^+ \rightarrow Dipy\ H^+.$$

Ainsi dans le cas de l'α-α'-dipyridyle on observe réduction en milieu neutre et oxydation en milieu acide.

3° Des constantes de stabilité des complexes. Les complexes avec l'orthophénanthroline étant plus stables, leurs vitesses de dissociation plus petites que ceux de l'α-α'-dipyridyle, on peut penser qu'on observera surtout la réaction de réduction de la partie gauche du cycle, la dissociation de la ferroïne étant ici la réaction la plus lente. Ceci est, comme nous l'avons vu, conforme à l'expérience.

d) Cinétique de la réduction des complexes ferriques en milieux acides.

Dans ces expériences, puisqu'on a initialement en solution Feb_3^{3+}, Fe^{3+} et b en quantités relativement importantes, on peut supposer d'une part que la

formation de Feb_3^{3+} est suffisante pour ne pas freiner la radioréduction du complexe, que d'autre part la vitesse de dissociation est suffisamment petite pour être négligeable devant cette radioréduction, qu'enfin la dissociation de Feb_3^{++} est assez lente pour freiner la disparition de ce complexe suivie par l'oxydation et permettre ainsi son accumulation.

Si G_1 est le rendement de la réduction du complexe ferrique Feb_3^{3+} avec l'orthophénanthroline ou l'α-α'-dipyridyle et I l'intensité d'irradiation exprimée en centaines d'éV par unité de temps et par cm³, on aura :

$$\frac{dFeb_3^{++}}{dt} = G_1I - k_4(Feb_3^{++})$$

ce qui conduira à une accumulation de complexe ferreux donnée par intégration de cette équation :

$$(Feb_3^{++}) = \frac{G_1I}{k_4}(1 - e^{-k_4t}).$$

D'après cette relation on voit que le rendement initial est bien G_1, mais que la réduction devrait aboutir à un palier. Si on admettait, et ceci semble à peu près conforme à l'expérience, que la vitesse est constante jusqu'au palier, celui-ci serait atteint au bout d'un temps t_1 tel que :

$$\frac{G_1I}{k_4} = G_1It_1 \quad \text{d'où} \quad t_1 = \frac{1}{k_4}.$$

Or les valeurs de k_4 sont connues [7, 8]. Pour l'α-α'-dipyridyle ferreuse $k_4 = 1\,500$ mn^{-1}, donc $t_1 = \frac{1}{1\,500}$ mn soit 4.10^{-2} s. Il n'est donc pas étonnant que l'on n'obtienne pas de réduction pour les temps d'irradiation habituellement utilisés.

Dans le cas de l'orthophénanthroline

$$k_4 = 0{,}0045 \text{ mn}^{-1}$$

le palier ne sera donc pas atteint avant un temps $t_1 = \frac{1}{0{,}0045}$ mn soit environ 3 h 40. En fait, nous verrons que les réductions ne restent proportionnelles au temps d'irradiation que jusqu'à 2 h environ. Ce désaccord peut provenir du fait que nous avons supposé que le rendement de réduction restait constant, et négligé toute compétition sur les radicaux libres de l'eau irradiée. Or, lorsque la dissociation du complexe ferreux Feb_3^{++} devient importante, elle est suivie par l'oxydation radiochimique de Fe^{++} qui consomme des radicaux et doit par conséquent diminuer le rendement de Feb_3^{++}.

Il est généralement admis qu'en présence d'air, l'effet de la radiolyse de l'eau est d'abord la formation de OH et HO_2 en quantités équivalentes. On pourra donc, que les radicaux HO_2 se forment ou non par l'intermédiaire des radicaux H, écrire la réaction globale :

$$O_2 + H_2O \rightsquigarrow OH + HO_2 \qquad (0)$$

La réaction d'oxydation de Fe^{++} par les radicaux OH entrera en compétition avec la réduction du complexe ferrique par exemple selon le schéma :

$$OH + Feb_3^{3+} \rightarrow H^+ + 1/2\,O_2 + Feb_3^{++} \qquad (1)$$
$$OH + Fe^{++} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \qquad (2)$$
$$Feb_3^{++} \rightarrow 3b + Fe^{++}. \qquad (4)$$

La réduction (1) du complexe ferrique par les radicaux OH ($\Delta F_0 = -32{,}9$ kcal) a été invoquée par M. Haïssinsky et A. Coche [9] pour expliquer la réduction de la ferrine par électrolyse à étincelles.

Nous supposerons que les radicaux HO_2 sont consommés par la formation du peroxyde d'orthophénanthroline, hypothèse que nous essaierons de justifier ultérieurement. Nous nous contenterons ici de formuler cette réaction schématiquement

$$b + HO_2 \rightarrow \text{perox.} + \cdots \qquad (7)$$

et la réduction par le peroxyde :

$$\text{perox.} + Feb_3^{3+} \rightarrow Feb_3^{++} + \cdots \qquad (8)$$

Les équations d'états stationnaires établies pour OH et Fe^{++} sont, si GI est la vitesse de la réaction (0) :

$$\frac{d(OH)}{dt} = 0 = GI - k_1(Feb_3^{3+})(OH) - k_2(Fe^{++})(OH)$$
$$\frac{d(Fe^{++})}{dt} = 0 = k_4(Feb_3^{++}) - k_2(Fe^{++})(OH)$$
$$\frac{d(Feb_3^{++})}{dt} = k_1(Feb_3^{3+})(OH) - k_4(Feb_3^{++})$$

on en tire :

$$\frac{d(Feb_3^{++})}{dt} = GI - 2k_4(Feb_3^{++})$$

soit en intégrant :

$$(Feb_3^{++}) = \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4t}). \qquad (I)$$

On voit par conséquent que si on admet ces hypothèses :

1) La vitesse intiale de la réduction sera GI, c'est-à-dire que le rendement initial sera le rendement de décomposition de l'eau selon le processus (0). La valeur que nous avons trouvée pour le rendement initial G_1 de réduction de la ferrine est environ égal à 3,9 ce qui correspond à celle indiquée pour G dans la littérature.

2) Le temps t_1 devient, dans le cas, de l'ortho-

phénanthroline, égal à $\frac{1}{2k_4} = 1$ h 50, ce qui correspond assez bien à nos résultats.

Pour l'α-α'-dipyridyle, le résultat est qualitativement le même que précédemment puisque $t_1 = 2.10^{-2}$s.

(e) Cinétique de l'oxydation des solutions acides des deux complexes ferreux.

Dans ce cas, l'accumulation de Fe^{3+} est uniquement limitée par la vitesse de recombinaison de Feb_3^{3+} suivie de la réduction par les OH. La vitesse de dissociation du complexe ferrique est petite devant celle de la réduction, la disparition de Fe^{++} est principalement due aux réactions d'oxydation par les radicaux. Les radicaux HO_2 utilisés précédemment pour la formation du peroxyde le sont ici pour l'oxydation de Fe^{++} présent en quantités relativement grandes. Les réactions en jeu sont donc :

$$O_2 + H_2O \rightsquigarrow OH + HO_2 \qquad (0)$$
$$OH + Feb_3^{2+} \longrightarrow H^+ + 1/2\ O_2 + Feb_3^{++} \qquad (1)$$
$$OH + Fe^{++} \longrightarrow OH^- + Fe^{3+} \qquad (2)$$
$$Fe^{3+} + 3b \longrightarrow Feb_3^{3+} \qquad (3')$$
$$Fe^{++} + HO_2 + H^+ \longrightarrow H_2O_2 + Fe^{3+} \qquad (5)$$
$$Fe^{++} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^- + Fe^{3+} \qquad (6)$$

On peut alors exprimer par les équations suivantes les états stationnaires pour l'eau oxygénée, le complexe ferrique, les radicaux OH et HO_2.

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = O = k_5(Fe^{++})(HO_2) - k_6(Fe^{++})(H_2O_2)$$
$$\frac{d(Feb_3^{3+})}{dt} = O = k'_3(Fe^{3+})(b)^3 - k_1(Feb_3^{3+})(OH)$$
$$\frac{d(OH)}{dt} = O = GI + k_6(Fe^{++})(H_2O_2) - k_2(Fe^{++})(OH) - k_1(Feb_3^{3+})(OH)$$
$$\frac{d(HO_2)}{dt} = O = GI - k_5(Fe^{++})(HO_2)$$

et comme d'autre part :

$$\frac{d(Fe^{3+})}{dt} = k_2(Fe^{++})(OH) + k_5(Fe^{++})(HO_2) + k_6(Fe^{++})(H_2O_2) - k'_3(Fe^{3+})(b)^3$$

on tire :

$$(Fe^{3+}) = \frac{4GI}{2k'_3(b)^3}(1 - e^{-2k'_3(b)^3t}). \qquad (II)$$

D'après cette équation :

1) La vitesse initiale d'oxydation doit être égale à 4 GI, c'est-à-dire que le rendement initial doit être égal à 4 fois le rendement de décomposition de l'eau. Nous avons effectivement pour l'oxydation de l'α-α'-dipyridyle ferreuse un rendement de 15,6, rendement d'oxydation de Fe^{++} libre.

2) L'oxydation aboutit à un palier $\frac{4\ GI}{2\ k'_3\ (b)^3}$ d'autant plus élevé que (b) concentration de la base libre est petit. La présence d'ions H^+ qui, par la réaction $b + H^+ \rightarrow bH^+$, diminue cette concentration, augmente donc la valeur de ce palier. Nous avons vu qu'effectivement en milieu H_2SO_4 0,8 N l'oxydation des solutions d'α-α'-dipyridyle ferreuse pouvait être totale, qu'elle était limitée en milieu moins acide par un palier et que cette limite décroissait en même temps que l'acidité pour devenir nulle en milieu neutre.

3) Cette valeur-limite est petite si la constante de vitesse k'_3 de formation du complexe ferrique par recombinaison est grande. Bien qu'on ne connaisse pas la valeur de k'_3, on peut supposer que, la ferrine étant beaucoup plus stable que l'α-α'-dipyridyle ferrique, l'absence d'oxydation de la ferroïne par le rayonnement est due à la valeur de cette constante qui rend $\frac{4\ GI}{2k_3'(b)^3}$ négligeable. Au fur et à mesure de leur formation, les ions Fe^{3+} seraient réduits par le rayonnement, par suite de la formation du complexe ferrique.

C. LONGUES IRRADIATIONS DE FERRINE ACTION DU PEROXYDE

a) Résultats expérimentaux.

Ainsi l'étude qui précède montre qu'après un temps d'environ 1 h 50 mn, Q_0 la quantité de ferroïne formée

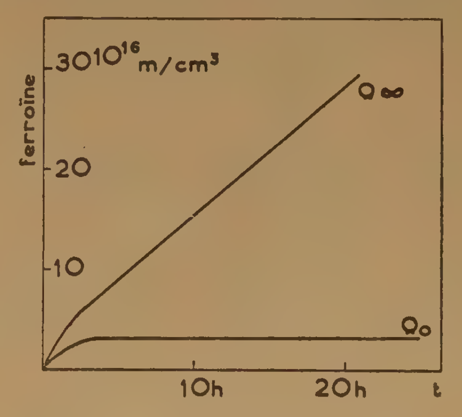


Fig. 6. — Longues irradiations de ferrine
(0,335.10[18] éV/cm³/h)
Courbes théoriques

pendant l'irradiation devrait atteindre un palier. En même temps, le peroxyde d'orthophénanthroline

se formerait proportionnellement au temps avec un rendement G = 3,9 et réduirait après l'interruption de l'irradiation $Q_\infty - Q_0$ molécules de ferrine, où Q_∞ représente la réduction totale, effet prolongé compris. En fonction de la durée d'exposition, les quantités Q_0 et Q_∞ seraient égales à :

$$Q_0 = \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4 t}) \quad \text{(I)}$$

$$Q_\infty = GIt + \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4 t}) \quad \text{(III)}$$

Ces valeurs sont représentées par les courbes théoriques de la figure 6 pour I = 0,335 10^{18} ev/cm³/h. Mais on peut penser, étant donnée la vitesse de l'action réductrice du peroxyde [1], que celui-ci réagit déjà pendant les longues irradiations et modifie ainsi le comportement cinétique traduit par les équations I et III. En fait, les expériences de longues durées d'irradiation avec I = 0,335 10^{18} ev/cm³/h, ont donné des résultats qui ne correspondent pas aux courbes de la figure 6. On voit sur la figure 7 que, si la ferroïne

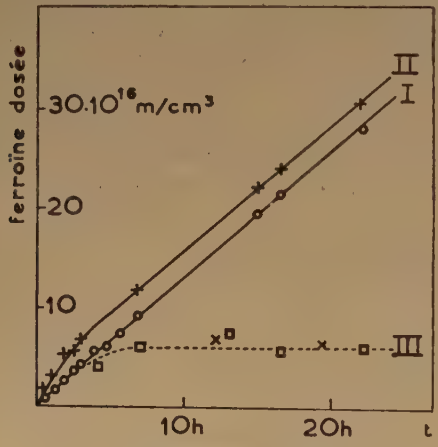


Fig. 7. — Longues irradiations de ferrine
(0,335.10¹⁹ éV/cm⁴/h)

I —o—o— Dosage avant effet prolongé
II +—+—+ Dosage après effet prolongé
III ---□--- Dosage après action catalase
---×--- Dosage en absence d'air.

dosée après l'effet prolongé est bien Q_∞ calculé par la formule (III), celle qui est dosée immédiatement après l'irradiation (Q_0) est restée sensiblement proportionnelle au temps et ne correspond donc pas à l'équation (I).

b) Cinétique de l'intervention de l'action du peroxyde.

Il semble donc qu'on doive ajouter aux équations chimiques du paragraphe A, *e*, celles qui expriment la formation du peroxyde et sa disparition par réduction de la ferrine. Les réactions sont donc :

$$O_2 + H_2O \rightsquigarrow OH + HO_2 \quad (0)$$
$$OH + FePh_3^{3+} \longrightarrow H^+ + 1/2\,O_2 + FePh_3^{++} \quad (1)$$
$$OH + Fe^{++} \longrightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (2)$$
$$FePh_3^{++} \longrightarrow 3Ph + Fe^{++} \quad (4)$$
$$Ph + HO_2 \longrightarrow \text{perox} + \cdots \quad (7)$$
$$\text{perox} + FePh_3^{3+} \longrightarrow FePh_3^{++} + \cdot\cdot \quad (8)$$

Par un calcul basé sur les équations d'état stationnaire pour OH, HO_2 et Fe^{++}, on établit les équations

$$(\text{perox}) = \frac{GI}{k_8(FePh_3^{3+})}(1 - e^{-k_8(FePh_3^{3+})t}) \quad \text{(IV)}$$

$$(FePh_3^{++}) = Q_0 = \frac{GI}{2k_4 - k_8(FePh_3^{3+})}\left[\frac{k_4 - k_8(FePh_3^{3+})}{k_4}(1 - e^{-2k_4 t}) + (1 - e^{-k_8(FePh_3^{3+})t})\right] \quad \text{(V)}$$

L'équation (V) indique bien une vitesse initiale égale à GI mais on obtient encore un palier indiquant la valeur limite $\frac{GI}{k_4}$ double de la précédente.

Nous avons supposé dans ce calcul que ($FePh_3^{3+}$) était toujours suffisamment grand pour rester pratiquement constant pendant la durée de l'expérience; si ce fait n'était pas vérifié, il y aurait encore un palier, mais la valeur-limite serait comprise entre $\frac{GI}{2k_4}$ et $\frac{GI}{k_4}$. L'introduction des réactions (5) et (6) dans le schéma cinétique ne donnerait pas davantage de résultats satisfaisants, la vitesse des réactions inverses d'oxydation étant encore accrue.

c) Hypothèse du complexe peroxydé.

En fait, l'existence même de réactions inverses dont la vitesse, commandée par celle de la dissociation est proportionnelle à la concentration de la ferroïne, implique un palier qui, tôt ou tard, limite la production du complexe ferreux pendant l'irradiation. Pour expliquer les résultats, il faut alors supposer qu'une forme intermédiaire, stable en milieu acide et ne produisant pas par conséquent d'ions Fe^{++} susceptibles d'être oxydés, s'accumule pendant l'irradiation et se transforme rapidement en ferroïne après la mise en tampon acétique. Dans cet ordre d'idée, on peut imaginer que le péroxyde de phénanthroline est lui aussi capable de former des complexes avec Fe^{3+} :

$$Fe^{3+} + 2PhH^+ + \text{pérox} \rightarrow (Ph_2Fe^{3+}\ \text{pérox}) + 2H^+ \quad (9)$$

Ce complexe peroxydé, qui serait stable en milieu acide, se décomposerait en milieu tamponné en donnant de la ferroïne :

$$(Ph_2Fe^{3+}\ \text{pérox}) \rightarrow FePh_3^{++} + \cdots\cdots \quad (10)$$

L'ensemble de ces deux réactions remplacerait la réaction globale (8) mais la deuxième étape n'aurait lieu qu'après l'irradiation. L'établissement des équations d'états stationnaires conduirait alors à :

$$(FePh_3^{++}) = \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4t})$$

$$(Ph_2Fe^{3+}\ \text{pérox}) = GIt - \frac{GI}{k_9(Fe^{3+})}(1 - e^{-k_9(Fe^{3+})t}) \quad (VI)$$

$$(\text{pérox}) = \frac{GI}{k_9(Fe^{3+})}(1 - e^{-k_9(Fe^{3+})t}) \quad (VII)$$

La quantité de ferroïne formée réellement pendant l'irradiation serait donc donnée par l'équation (I) mais on trouverait dès la mise en milieu tampon acétique, la quantité :

$$Q_0 = (FePh_3^{++}) + (Ph_2Fe^{3+}\ \text{pérox}) = \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4t}) + GIt - \frac{GI}{k_9(Fe^{3+})}(1 - e^{-k_9(Fe^{3+})t}) \quad (VIII)$$

On voit que la courbe doit tendre vers une droite de pente GI. Pour qu'elle soit toujours très voisine de la droite $Q_0 = GI\,t$, il faut admettre en plus que $2k_4$, dans nos conditions expérimentales, soit du même ordre de grandeur que k_9 (Fe^{3+}).

D'autre part, la quantité de ferroïne mesurée après l'effet prolongé serait :

$$Q_\infty = (FePh_3^{++}) + (Ph_2Fe^{3+}\ \text{pérox}) + (\text{pérox}) = GIt + \frac{GI}{2k_4}(1 - e^{-2k_4t}) \quad (III)$$

Ce qui, comme nous l'avons déjà vu, correspond bien aux résultats expérimentaux.

d) Vérifications et conséquences expérimentales.

1) On sait que la catalase présente la propriété de détruire les peroxydes. Or, si avant de tamponner, immédiatement après l'irradiation, on ajoute de la catalase aux solutions acides de ferrine irradiées, nous avons constaté que la quantité de ferroïne que l'on dosait ensuite était beaucoup plus petite que Q_0. Conformément au mécanisme exposé plus haut, les points représentant ces expériences en fonction du temps d'irradiation se placent approximativement sur la courbe théorique à palier (fig. 7).

2) Cette courbe a également été retrouvée par des irradiations en l'absence d'air. Comme il n'y a pas alors de peroxyde, il ne peut se former de complexe peroxydé et la ferroïne formée est alors donnée par l'équation I.

3) Immédiatement après les irradiations en présence d'air, les solutions acides de ferrine ne sont pas colorées et la couleur rouge caractéristique de la ferroïne n'apparaît qu'après tamponnage. Comme il ne peut y avoir dans la solution d'ions Fe^{++} libres en quantités notables, puisqu'ils sont au fur et à mesure de la dissociation, oxydés par les radicaux OH, l'hypothèse d'un complexe peroxydé incolore est encore parfaitement plausible.

4) Nous avons vu que l'action du peroxyde était plus rapide en milieu H_2SO_4 0,8 N et en milieu tampon acétique que pour des acidités intermédiaires. Ceci peut maintenant être expliqué par le fait que la formation du complexe peroxydé est plus rapide en milieu acide et que sa décomposition est plus rapide en milieu tampon.

5) L'absence de réduction de l'α-α'-dipyridyle ferrique en solution acide ne peut alors s'expliquer que si on admet que cette base ne peut pas former de complexe peroxydé stable en ce milieu. Comme la stabilité des complexes est bien moins grande que dans le cas de l'orthophénanthroline, cette hypothèse paraît vraisemblable : si un tel complexe peroxydé existe, la réaction (10) a lieu dans le milieu irradié, on est ramené au cas où la réaction globale (8) se produit entièrement pendant l'irradiation et on obtient un palier pour lequel la valeur $\frac{GI}{k_4}$ est négligeable.

6) Enfin l'influence de la concentration des ions Fe^{3+} sur les résultats d'irradiation de ferrine a été retrouvée expérimentalement. En augmentant cette concentration, nous avons constaté en effet que Q_0 se rapprochait de Q_∞ comme le laisse prévoir la différence $\frac{GI}{k_9\,(Fe^{3+})}$ entre ces deux valeurs pour les très longues irradiations.

D. CONCLUSIONS

L'expérience montre que pour des durées d'irradiation supérieures à 2 h la cinétique de la réduction de la ferrine par les rayons γ devient plus compliquée et nous avons vu que ceci était dû à l'importance que prennent alors pendant l'irradiation même, deux processus principaux :

1) La dissociation du complexe peut, en modifiant au cours de l'irradiation les proportions initiales entre le fer, la base et le complexe, changer quantitativement l'allure du phénomène. Ce changement peut devenir qualitatif pour les complexes du fer avec l'α-α'-dipyridyle.

2) La réduction par le péroxyde peut devenir importante, surtout en milieu acide au cours des longues irradiations de ferrine. Elle semble se produire

alors par l'intermédiaire d'un complexe peroxydé stable en milieu acide.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Lefort et J. Pucheault. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 10, 580.
(2) J. Saldick, et A. O. Allen. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 438.
(3) R. M. Lazo, H. A. Dewhurst et M. Burton. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1370.
(4) W. W. Brandt, F. P. Dwyer et E. C. Gyarfas. — *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 6, 959.
(5) P. W. Fielding et R. J. W. Lefèvre. — *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1811.
(6) P. J. Kumholz. — *Anaïs Acad. brasil cience*, 1950, **22**, 263.
(7) T. S. Lee, I. M. Kolhoff et D. L. Leussing. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3596.
(8) J. H. Baxendale et P. George. — *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 736.
(9) M. Haïssinsky et A. Coche. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 581.

N° 76. — DOSIMÉTRIE CHIMIQUE DES DIFFÉRENTS RAYONNEMENTS D'UN RÉACTEUR NUCLÉAIRE,

par Jacques PUCHEAULT

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.4.56.)

SOMMAIRE

Le rayonnement complexe émis à l'intérieur d'un réacteur nucléaire a été utilisé par divers auteurs pour étudier l'action des radiations ionisantes sur certains sytèmes d'oxydo-réduction. Afin de faciliter de telles études, la dosimétrie des rayons γ d'une pile à l'aide de la réduction radiochimique de la ferrine a été mise au point ainsi qu'une méthode permettant de mesurer les flux neutroniques et les énergies des particules à ionisation dense (protons de recul) absorbées dans les solutions.

A. INTRODUCTION. — NATURE DES DIVERS RAYONNEMENTS D'UN RÉACTEUR

L'utilisation de plus en plus fréquente des réacteurs nucléaires comme source intense de rayonnements pose, en chimie des radiations comme en radiobiologie, des problèmes délicats quand on veut passer du stade des recherches qualitatives à celui des déterminations quantitatives. Les produits sont, en effet, soumis dans une pile à un rayonnement complexe dont il est nécessaire de connaître la composition et les intensités afin de définir la contribution de chacune des radiations à l'effet total observé. Ces divers rayonnements peuvent être classés en trois groupes : neutrons, particules à ionisation dense, rayons γ et β.

a) Neutrons.

On sait (1) que le spectre des neutrons qui proviennent de la fission de ^{235}U s'étend des énergies thermiques à des énergies d'environ 10 Mév avec un maximum d'intensité vers 700 Kév. La plus grande partie de ces neutrons est ralentie dans l'eau lourde ou le graphite, neutrons lents et neutrons rapides restants peuvent alors traverser les échantillons disposés dans des cartouches (containers) à l'intérieur du réacteur.

Le flux neutronique est souvent déterminé par la méthode d'« activation de feuilles » : on mesure après irradiation l'activité d'une feuille métallique jointe à la cartouche et on en déduit le flux de neutrons grâce à un étalonnage préalable. L'activité mesurée est en effet proportionnelle en première approximation au nombre de neutrons capturés :

$$\nu = \sigma(v) n v \mathrm{N}$$

où $\sigma(v)$ est la section efficace pour l'élément considéré ;

nv, le flux neutronique ; nombre de neutrons par cm² et par seconde.

N, le nombre d'atomes de la feuille métallique.

Si $\sigma(v)$ est proportionnel à $1/v$ l'activité mesurée ne dépend pas de l'énergie des neutrons et est proportionnelle à la densité neutronique n, nombre moyen de neutrons par cm³ :

$$\nu = \sigma_0 n \mathrm{N}.$$

Malheureusement la plupart des métaux employés (In, Rh, Au, Co, etc...) ont des sections efficaces qui ne suivent pas une loi en $1/v$; la méthode ne convient donc pas si le spectre des énergies neutroniques est susceptible de varier. C'est pourquoi nous avons utilisé pour la mesure de n la réaction $^{10}B\ (n, \alpha)^{7}Li$ dont la section efficace est proportionnelle à $1/v$. Nous verrons plus loin que cette technique permet de mesurer le nombre de désintégrations n, α grâce à la réduction radiochimique de Ce^{4+} par les particules émises.

On peut (2, 3) déterminer approximativement le rapport des flux de neutrons rapides et de neutrons lents en irradiant deux feuilles d'or, l'une nue, l'autre recouverte d'un millimètre de cadmium qui absorbe les neutrons lents.

Les neutrons rapides peuvent être mesurés par activation de soufre (2). On irradie une pastille de soufre qu'on dissout ensuite et on mesure dans un compteur à liquide l'activité de ^{32}P formé. Les

neutrons lents produisent ^{34}S qui a un rayonnement trop mou pour être décelé par ce compteur.

Les neutrons étant des particules non chargées, ils ne sont pas ionisants; en dehors de l'effet SZILARD et CHALMERS, les seules transformations chimiques qu'ils peuvent provoquer sont dues à des rayonnements secondaires (protons de recul, réactions *np*, *nα*, *nγ* etc...) produits sur les parois de la cartouche, sur l'eau ou sur les corps dissous.

b) Rayonnements à ionisation dense.

Rappelons que ces rayonnements étant très absorbables, seuls peuvent agir sur les produits irradiés ceux qui sont formés dans la cartouche elle-même sous l'action des neutrons rapides et lents. Les neutrons rapides agissant sur l'hydrogène de l'eau et des parois produisent des protons de recul dont l'abondance et l'énergie dépendent essentiellement du spectre des neutrons incidents [4, 5]. Ce processus est responsable de plus de 90 % de l'absorption d'énergie des neutrons dans la plupart des solutions aqueuses et des tissus mous. On peut négliger, pour les neutrons lents la réaction $n + {}^1_1H \rightarrow {}^2_1H + \gamma$ car la section efficace est seulement 0,3 10^{-24} cm^2 et les deutons émis ont seulement une énergie de 1,32 Kev. Il faudrait d'autre part une grande concentration d'azote pour que la réaction nucléaire ^{14}N (n, p) ^{14}C (Q = 0,61 Mev) devienne appréciable. Les neutrons rapides peuvent également arracher des noyaux aux parois de la cartouche mais seule une faible partie de ceux-ci pénètre dans la solution ou le produit étudié.

Dans un certain nombre d'expériences, divers produits ont été dissous dans les solutions pour y provoquer des réactions supplémentaires *nα*, *np* etc... C'est ainsi qu'en ajoutant de l'acide borique certains auteurs [2, 6, 7, 8, 9, 10] ont utilisé la réaction nucléaire ^{10}B (n, α) ^7Li pour irradier divers systèmes avec les rayons α et les atomes ^7Li de recul. La somme des énergies des particules α et ^7Li de recul étant de 2,49 Mev par désintégration, la section efficace de la capture 703.10^{-24} cm^2 l'énergie absorbée dans un cm^3 de solution est $W = 1,06.10^6\ cN$ ou c est la concentration molaire du bore et N le flux de neutrons intégré. Nous verrons plus loin comment nous avons mis en œuvre ce procédé dans des études sur les sulfates ferreux et cérique, l'eau oxygénée et la ferrine.

On a également employé la réaction ^6Li $(n, \alpha)^3H$ [3, 8, 11] pour laquelle l'énergie par désintégration est 4,56 Mev, la section efficace 70.10^{-24} cm^2 et par conséquent $W = 1,9.10^5\ cN$. Enfin les particule provenant de ^{14}N $(n, p)^{14}C$ [8] sont également utilisables. On a pour cette réaction $W = 0,6.10^3\ cN$, il faut donc dissoudre de grandes quantités de matières azotées ou employer de forts flux neutroniques pour avoir un effet notable.

c) Rayons γ et β.

Une pile produit de plus un intense rayonnement γ dont les effets radiochimiques peuvent être importants. Ce rayonnement peut provenir :

— de la fission de ^{235}U;
— de réactions *n*, γ au sein du réacteur;
— des radioéléments formés par les neutrons dans les divers matériaux de la pile.

Le problème de la mesure par ionisation de ces rayons γ est très délicat. En effet les chambres usuelles sont sensibles aux neutrons par suite de la production de noyaux de recul arrachés aux parois et en devenant radioactives, ce qui les rend alors inutilisables pendant un certain temps. On doit employer des chambres spéciales, du type BALLWEG [12] à parois de graphite, remplies de CO_2 et dont les pièces métalliques sont réduites au minimum.

Malheureusement les renseignements que peut donner une telle méthode ne sont pas suffisants en chimie des radiations. D'une part il faudrait connaître l'absorption de ce rayonnement γ par la solution [13, 14] et d'autre part les neutrons peuvent produire des rayons β et γ secondaires en agissant sur les corps irradiés. Le rayonnement γ de 2,23 Mév du processus ${}^1_1H(n, \gamma){}^2_1H$ est peu absorbé par les solutions, mais les neutrons peuvent activer les parois des cartouches. C'est ainsi que dans l'aluminium ils produisent ${}^{28}_{13}Al$ qui émet un β de 3,01 Mev et un γ de 1,80 Mev. ^{31}Si qui peut se former dans le quartz des récipients émet des β de 1,5 à 1,8 Mev.

En fait, pour ces rayons γ comme pour les autres sortes de rayonnement, il faudrait pouvoir effectuer les mesures dans la solution elle-même ou dans des solutions semblables. Des mesures calorimétriques ont été tentées dans ce sens à la pile de HARWELL [2], mais n'ont pas donné jusqu'à présent de résultats satisfaisants. Une dosimétrie chimique semble à l'heure actuelle pouvoir constituer une bonne solution à ce problème.

B. TENTATIVES DE DOSIMÉTRIE RADIOCHIMIQUE

a) Méthode de séparation des divers rayonnements.

Plusieurs méthodes ont été envisagées pour effectuer sélectivement la dosimétrie de ces divers rayonnements.

1° On peut modifier d'une façon connue le rapport

des rayons γ et des neutrons émis par la pile, en enveloppant d'un écran la cartouche contenant le dosimètre chimique. Il est ainsi possible d'absorber dans une épaisseur convenable de bismuth le rayonnement γ extérieur à la cartouche sans modifier sensiblement le flux neutronique [15]; cependant, il reste les effets des rayons γ et β produits par les neutrons dans la cartouche, effets qu'on ne peut dissocier de ceux des particules à ionisation dense (protons, noyaux de recul). On peut également absorber presque totalement les neutrons lents par le cadmium [15, 7], mais il est difficile de connaître le rayonnement γ alors produit et d'autre part d'évaluer l'absorption des neutrons rapides, donc la diminution de l'effet des protons dans la solution.

2° On a pensé également à changer la composition isotopique du solvant afin de modifier les rayonnements secondaires se formant dans les solutions. C'est ainsi que CORVAL, CHAPIRO et COUSIN [16] suppriment les protons de recul en opérant avec des solvants organiques deutériés. Mais les résultats sont difficilement généralisables aux solutions aqueuses et d'autre part on ne tient pas compte dans cette technique des noyaux de recul et des γ produits sur les parois par le flux neutronique.

3° Pour déterminer le rapport entre les rayons γ et les particules à ionisation dense traversant réellement les solutions, problème intéressant davantage le radiochimiste que la distinction entre les radiations d'après leur provenance, EHRENBERG [8] préconise l'emploi simultané de deux systèmes de dosimètres, par exemple du sulfate cérique et du sulfate ferreux. Chaque dosimètre occuperait un compartiment dans la même cartouche, le dosage de la réduction de Ce^{4+} et de l'oxydation de Fe^{++} fournirait deux équations à deux inconnues :

$$Q_{Ce^{'''}} = G_{\gamma Ce} I_{\gamma} t + G_{p Ce} I_p t$$
$$Q_{Fe^{'''}} = G_{\gamma Fe} I_{\gamma} t + G_{p Fe} I_p t$$

où les quantités Q formées sont exprimées en molécules par cm^3, les rendements G en molécules par 100 év et les intensités I en centaines d'électrons-volts par cm^3 et par seconde.

L'utilisation de cette méthode exige d'une part que l'on connaisse l'action particulière de chaque sorte de rayonnement, que cette action soit proportionnelle à la dose, et d'autre part que leurs effets radiochimiques soient additifs. Pour vérifier ces deux points nous avons étudié, à la suite de divers auteurs, le comportement de plusieurs systèmes irradiés dans une pile.

b) Oxydation radiochimique du sulfate ferreux.

La radio-oxydation du sulfate ferreux dont on connaît l'importance en dosimétrie a été la réaction la plus étudiée avec les rayonnements d'un réacteur nucléaire. WRIGHT [2] a étudié ce système à la pile de HARWELL; en comparant les effets produits par

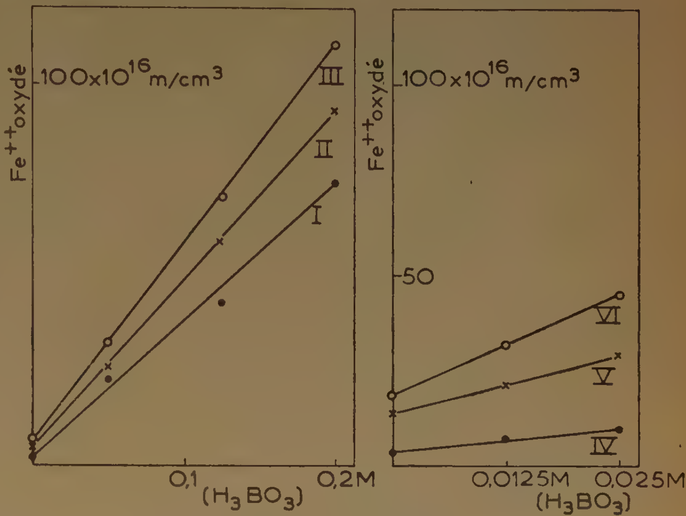


Fig. 1. — Oxydation du sulfate ferreux dans les solutions boriques irradiées à la pile

I	$n = 0.23$	$\times$ 10 n^9/cm³/kw/sec
II	$n = 0.285$	—
III	$n = 0.34$	—
IV	$n = 0,52$	—
V	$n = 1.29$	—
VI	$n = 2.39$	—

le rayonnement du réacteur en fonctionnement et ceux dus au rayonnement résiduel après un arrêt,

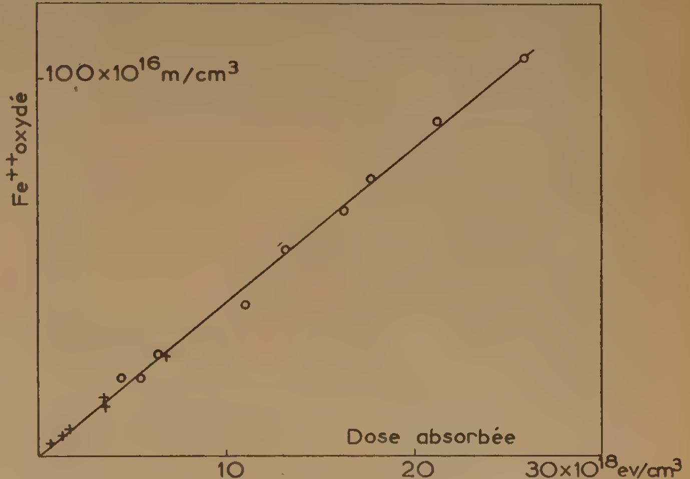


Fig. 2. — Oxydation du sulfate ferreux par le rayonnement $\alpha + 7$ Li
—o—o— Faible effet du rayonnement propre de la pile
—+—+— Fort effet du rayonnement propre de la pile

il conclut que les différentes radiations n'avaient pas dans la pile des effets additifs pour ce système. Il a pensé trouver une confirmation à ceci dans l'étude de l'oxydation à l'aide des particules pro-

venant de la réaction $^{10}B\ (n,\ \alpha)^{7}Li$. Il a trouvé, en effet, que le rendement variait entre $G = 3{,}9$, pour un important rayonnement propre (I_γ et n), et lorsque celui-ci est peu intense $G = 6$ comme avec les rayons α du polonium et du radon. WRIGHT en déduit la non-additivité des effets du rayonnement propre et des rayons $\alpha + {}^{7}Li$. Pourtant d'autres auteurs [3, 8] ont retrouvé une valeur de G d'environ 4 pour les particules $\alpha + {}^{7}Li$ et n'ont noté aucune variation en fonction de l'intensité du rayonnement propre; ils pensent que la différence de cette valeur avec celle observée pour les rayons α des radioéléments naturels provient de la variation de la densité d'ionisation. En effet, les rayons α du processus $^{10}B\ (n,\ \alpha)\ {}^{7}Li$ ont une énergie de 1,50 Mev, ceux de $^{6}Li\ (n,\ \alpha)\ {}^{3}H$ une énergie de 2,05 Mev; la densité des radicaux le long des trajectoires est donc plus grande que pour les α de Po par exemple (5,30 Mev); les recombinaisons de radicaux seraient donc relativement plus nombreuses et les rendements d'oxydation du sulfate ferreux seraient plus faibles.

Nous avons repris ces études à la pile de Châtillon en faisant varier systématiquement le rapport entre les effets du rayonnement propre et ceux des particules à ionisation dense. Nous avons irradié dans diverses conditions des cartouches contenant plusieurs solutions de sulfate ferreux de concentration variable en H_3BO_3. On voit sur la figure 1 que l'oxydation totale était $Q = Q_0 + G_\alpha\ I_\alpha\ t$, où Q_0 est la quantité oxydée par le rayonnement propre de la pile et mesurée dans une solution sans bore et $I_\alpha = 1{,}06.10^{4}\ cn$ l'intensité du rayonnement $\alpha + {}^{7}Li$ exprimée en centaines d'électron-volts par centimètre cube et par unité de temps. On a observé cette additivité pour des rapports Q_0/Q allant de 0,028 à 0,59. Malgré la variation importante de ce rapport, l'oxydation par le rayonnement $\alpha + {}^{7}Li$ s'est produite avec un rendement $G_\alpha = 4$ (fig. 2) valeur trouvée par les auteurs précédents.

c) Réduction du sulfate cérique.

Nous avons fait la même étude pour la réduction du sulfate cérique en milieu H_2SO_4 0,8 N [16]. L'additivité a encore été vérifiée et nous avons trouvé un rendement $G_\alpha = 2{,}0$. On sait que celui trouvé avec les rayons α du radon est $G = 3{,}5$; on a donc une baisse de rendement comme dans le cas de l'oxydation du sulfate ferreux (rapport 4/6).

Ce système nous a paru suffisamment reproductible et sensible pour l'utiliser comme indicateur du flux neutronique. Il suffit quand on effectue une irradiation, de disposer dans deux compartiments de la cartouche deux solutions de sulfate cérique, l'une exempte de bore et l'autre de molarité c en H_3BO_3. Comme nous avons vu que $W_\alpha = 1{,}06.10^{6}\ c$N, il suffit de doser Q et Q_B, quantités de Ce^{4+} réduites dans chaque compartiment pour pouvoir calculer le flux neutronique par la formule :

$$N = 4{,}71 . 10^{5}\ \frac{Q_B - Q}{c}.$$

d) Formation d'eau oxygénée.

La formation d'eau oxygénée dans les solutions d'acide borique irradiées dans un réacteur a également été proposée pour la dosimétrie du flux neutronique [7]. Nous avons mesuré avec LEFORT et HAISSINSKY [17] l'eau oxygénée ainsi formée par les rayons α et ^{7}Li de recul provenant du processus nucléaire $^{10}B\ (n,\ \alpha)\ {}^{7}Li$. Pour cela, des solutions d'acide borique de concentration variable ont été placées dans les différents compartiments de chaque cartouche que l'on irradiait. Un compartiment de chaque cartouche contenait une solution d'eau oxygénée exempte de bore; nous avons montré qu'il suffisait de multiplier les quantités de H_2O_2 formées dans les autres compartiments par le facteur correctif $\frac{\log a}{1 - a}$, où a est le rapport des concentrations H_2O_2 dosées avant et après l'irradiation pour obtenir la valeur de l'eau oxygénée formée par les rayons α et ^{7}Li de recul.

Grâce à cette correction basée sur l'additivité des effets radiochimiques des différentes sortes de rayonnement, nous avons pu montrer que :

1) En solutions acides (H_2SO_4 0,8 N) ou basiques (solutions de métaborate de potassium donnant un pH de l'ordre de 9) les quantités d'eau oxygénée formées par le rayonnement $\alpha + {}^{7}Li$ sont proportionnelles au temps d'irradiation et à la dose calculée comme nous l'avons indiqué précédemment. Le rendement (0,66 en milieu acide, 0,35 en milieu basique) est alors diminué par rapport à celui qu'on connaît pour la formation d'H_2O_2 dans l'eau pure irradiée par les rayons α du radon.

2) Pour des pH intermédiaires (solutions d'acide borique dans l'eau) la quantité d'eau oxygénée formée est proportionnelle au temps d'irradiation comme l'avaient constaté BONET-MAURY et Mlle DEYSINE [7]. Mais, pour un temps donné, elle ne peut dépasser, quelle que soit l'intensité du rayonnement, une valeur maximum (16.10^{16} mol/cm^3 pour 10 h d'irradiation) que si la durée de l'irradiation est relativement courte (inférieure à 3 h) ou si une interruption avait lieu vers la fin de celle-ci.

Nous avons pensé [17] interpréter ces résultats en supposant la formation intermédiaire de composés perborés au cours des irradiations (acide perborique H_3BO_4 et radical H_2BO_3). Cependant les calculs cinétiques basés sur cette hypothèse se sont avérés

infructueux et nous avons supposé qu'une méthode de calcul tenant compte de l'hétérogénéité de la répartition des radicaux le long des trajectoires serait plus satisfaisante. WRIGHT [18] a suggéré que nos résultats pouvaient provenir d'une non-additivité de l'action des divers rayonnnements. Cette hypothèse paraît pourtant mal s'accorder avec la reproductibilité de nos résultats et surtout avec ceux trouvés en irradiant avec les rayons α du radon. Des expériences supplémentaires, où on déterminera avec précision chacune des composantes du rayonnement propre seront néanmoins nécessaires quand une dosimétrie sélective de ce rayonnement aura été mise au point.

e) Conclusions.

Pour la détermination du flux neutronique, la réduction radiochimique du sulfate cérique en milieu borique paraît satisfaisante; d'autre part comme l'indiquent EHRENBERG et SAELAND, l'emploi simultané de dosimètres aux sulfates ferreux et cérique semble convenable pour la dosimétrie sélective des rayonnements ionisants qui traversent des solutions aqueuses placées dans une pile. Cependant cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter l'emploi de deux dosimètres même si la connaissance d'une seule espèce de radiation, par exemple les rayons γ, intéresse l'expérimentateur. C'est pourquoi nous avons envisagé l'utilisation de la radioréduction de la ferrine pour la dosimétrie du rayonnement γ.

C. UTILISATION DE LA FERRINE POUR LA DOSIMÉTRIE DU RAYONNEMENT-γ D'UN RÉACTEUR NUCLÉAIRE

a) Action des rayons γ sur les solutions de ferrine.

Dans deux articles précédents nous avons étudié la réduction par les rayons γ de l'orthophénanthroline ferrique (ferrine) en orthophénanthroline ferreuse (ferroïne). Cette réduction est accompagnée, en présence d'air, d'un important effet prolongé dû probablement à la formation d'un peroxyde réducteur et qui est responsable d'environ 60 % de la transformation [19]. Compte tenu de cet effet prolongé, le rendement radiochimique G de la réduction est 9,7 à pH 3,5 et 7,8 en milieu H_2SO_4 0,8 N en prenant pour référence le rendement d'oxydation du sulfate ferreux $G_{Fe_{III}} = 15,6$. La ferroïne ainsi formée, est facilement dosable par spectrophotométrie en milieu tampon acétique (510 mμ); elle est proportionnelle à l'énergie absorbée et convient donc à la dosimétrie du rayonnement γ sauf si le milieu est trop acide (H_2SO_4 0,8 N) et les durées d'irradiation trop longues (supérieures à 2 h) [20]. Dans les expériences qui vont être maintenant rapportées nous avons opéré en milieu H_2SO_4 0,01 N (G = 9,35) et les résultats présentés comprennent les effets prolongés.

b) Action des rayons α.

Nous avons montré avec LEFORT [19] que l'eau oxygénée ne réduisait la ferrine que très lentement et avec une faible efficacité (1 réduction pour 10 H_2O_2). Dans ces conditions on pouvait s'attendre à ce que les rayons α, étant donné leur important rendement moléculaire en H_2O_2, ne réduisent la ferrine qu'avec un faible rendement et surtout par effet prolongé, après la fin de l'irradiation. Effectivement, en irradiant des solutions de ferrine par les rayons α du radon et de ses dérivés nous avons pu constater [19] que le rendement de la réduction était de l'ordre de 1. De son côté LEFORT en effectuant la même étude pour les rayons α du polonium a trouvé $G_\alpha = 0,95$. Nous allons enfin voir qu'avec les rayons α et Li de recul provenant du processus nucléaire $^{10}B\ (n, \alpha)^7Li$ on trouve $G_\alpha = 1,1$. Ainsi le rendement de réduction par les particules à ionisation dense étant beaucoup plus petit que le rendement au rayonnement γ, on pouvait espérer doser avec une bonne approximation les rayons γ d'un réacteur en présence des radiations à ionisation dense.

c) Additivité.

Nous avons alors, par la méthode indiquée précédemment, vérifié l'additivité des effets des différents rayonnements [21]. Chaque cartouche d'irradiation contenait, en plus des deux solutions de sulfate cérique indicatrices du flux neutronique, quatre solutions de ferrine en milieu H_2SO_4 0,01 N avec H_3BO_3 de concentration variant entre 0 et 0.1 M. 25 irradiations portant ainsi sur une centaine de solutions de ferrine ont été effectuées pour des durées comprises entre 1 et 35 h, des flux neutroniques entre 0,31 et $2,60.10^9\ n/cm^2/s/Kw$ et des puissances de fonctionnement de la pile de 65, 100 et 150 Kw. La figure 3 montre les résultats d'une série de ces irradiations qui prouvent l'additivité des effets des deux sortes de rayonnements :

$$Q = Q_0 + 1,06\ 10^6\ G_\alpha cnt.$$

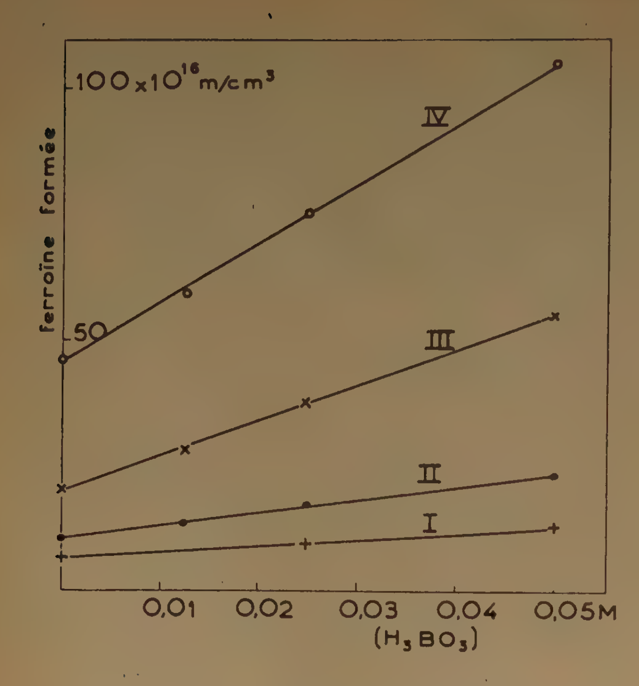


Fig. 3. — Réduction de ferrine
dans les solutions d'acide borique irradiées à la pile

I	$n = 0{,}31 \times 10^9$ n/cm³/kw/sec	
II	$n = 0{,}52$	—
III	$n = 1{,}43$	—
IV	$n = 2{,}39$	—

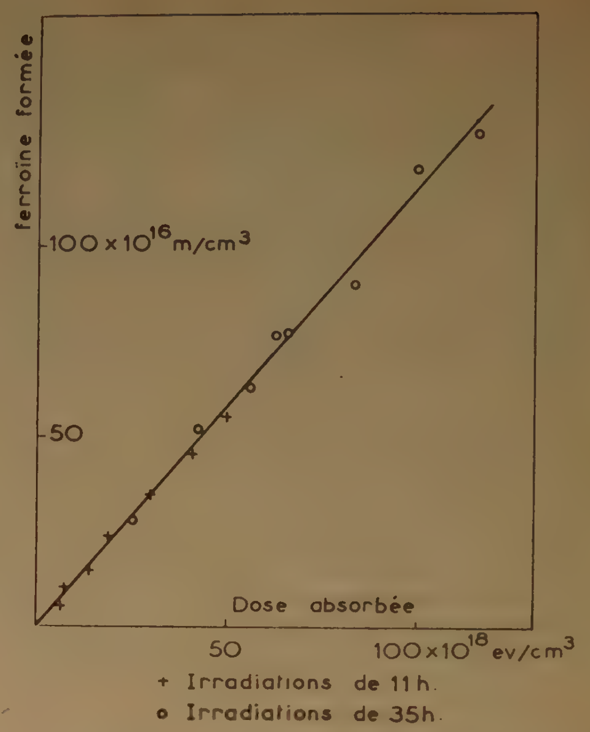


Fig. 5. — Réduction de ferrine par le rayonnement α + 7 Li

La figure 4 indique que le rendement de la réduction par le rayonnement $\alpha + {}^7$Li est environ $G_\alpha = 1{,}1$.

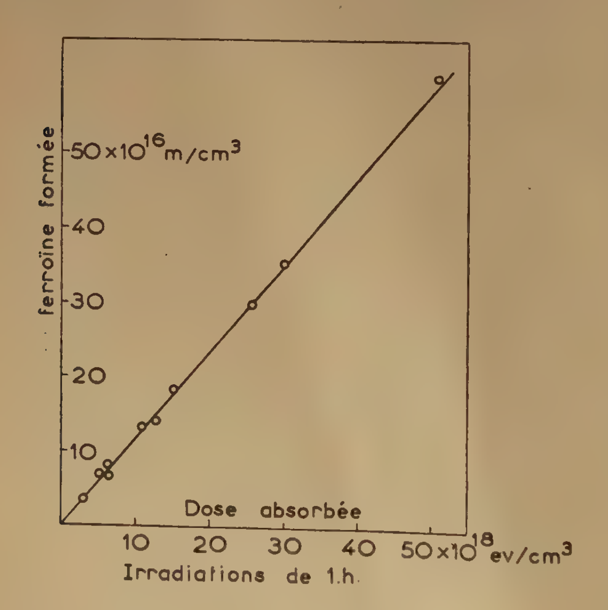


Fig. 4. — Réduction de ferrine par le rayonnement α + 7 Li

Cette valeur a encore été trouvée pour des irradiations plus longues (11 et 35 h) (fig. 5).

d) Effet des rayonnements à ionisation dense.

Ces irradiations nous ont également permis de déterminer la contribution des rayonnements à ionisation dense (principalement protons de recul) à la réduction des solutions de ferrine, exemptes d'acide borique. En effet, puisque nous avons établi l'additivité pour les deux systèmes, les quantités de ferrine et de sulfate cérique réduites dans chaque cartouche par le rayonnement propre de la pile peuvent s'écrire :

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t + G_p I_p t \text{ pour la ferrine}$$
$$q_0 = g_\gamma I_\gamma t + g_p I_p t \text{ pour le sulfate cérique}$$

où G et g représentent les rendements de réduction de la ferrine et de Ce^{IV} par les rayonnements indiqués en indice. Ces deux équations permettent d'exprimer l'importance relative de l'effet des rayonnements à ionisation dense pour la réduction de la ferrine :

$$\frac{G_p I_p}{G_p I_p + G_\gamma I_\gamma} = F = \frac{q_0 - g_\gamma/G_\gamma \cdot Q_0}{(g_p/G_p - g_\gamma/G_\gamma)Q_0}.$$

On peut supposer, en première approximation, que les rapports g_γ/G_γ et g_p/G_p sont identiques à ceux

déterminés avec les rayons γ du radio-cobalt et avec les rayons α du radon ou du polonium :

$$g_\gamma/G_\gamma = 0{,}43$$
$$g_p/G_p = 3{,}18.$$

On a donc :

$$F = \frac{q_0/Q_0 - 0{,}43}{2{,}75} = 0{,}364\ q_0/Q_0 - 0{,}156.$$

Différentes irradiations ont ainsi été effectuées en diverses positions des canaux périphériques de la pile. On a trouvé que l'importance relative des rayonnements à ionisation dense décroissait quand on s'éloignait de la cuve centrale et que le facteur F était toujours inférieur à 0,08. A 8 % près on a donc $Q_0 = G_\gamma I_\gamma t$.

e) **Étude du rayonnement γ du réacteur de Châtillon.**

Par cette méthode, nous avons étudié, pour différentes positions d'un canal déterminé de la pile (canal n° 2), le rayonnement γ absorbé dans les solutions. La courbe I de la figure 6 montre que la dose absorbée est sensiblement proportionnelle à la puis-

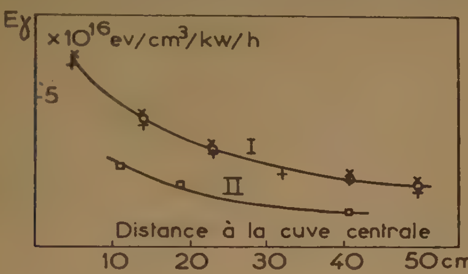


Fig. 6. — Énergie γ absorbée dans le solutions irradiées en différentes positions de la pile

sance de fonctionnement de la pile (50, 100 et 150 Kw) et qu'elle décroît un peu moins rapidement que le flux neutronique en s'éloignant de la cuve centrale.

Nous avons déjà vu que le rayonnement γ ainsi absorbé était composé des rayonnements γ émis par la pile et des γ secondaires produits dans la cartouche d'irradiation par le flux des neutrons ($I_{\gamma e}$ et $I_{\gamma i}$). On peut séparer les effets radiochimiques de ces deux composantes en effectuant des irradiations dans une brique creuse de bismuth. L'absorption dans les parois réduit l'intensité des rayons γ extérieurs dans le rapport k_γ et celle des neutrons dans le rapport k_n. On a alors sans bismuth :

$$Q_0 = G_\gamma t(I_{\gamma e} + I_{\gamma i}) + G_p I_p t$$

et avec absorption dans le bismuth :

$$Q_{Bi} = G_\gamma t(k_\gamma I_{\gamma e} + k_n I_{\gamma i}) + k_n G_p I_p t,$$

On tire de ces deux équations :

$$I_{\gamma e} t = \frac{k_n Q_0 - Q_{Bi}}{G_\gamma(k_n - k_\gamma)}.$$

Nous avons disposé pour effectuer ces expériences d'un brique creuse de bismuth dont les parois avaient 3 cm d'épaisseur et dont les caractéristiques avaient été étudiées par ROLLIN ([15]). Il avait déterminé $k_n = 0{,}8$ et $k_\gamma = 0{,}2$. Nous avons mesuré k_n à l'aide de l'indicateur cérium-bore et nous avons trouvé $k_n = 0{,}76$. Donc :

$$I_{\gamma e} t = \frac{0{,}76\ Q_0 - Q_{Bi}}{5{,}2}.$$

Malheureusement en utilisant cette brique, il nous a fallu disposer les cartouches d'irradiation radialement à la cuve centrale. Les flux de rayonnements variaient donc sensiblement le long de ces cartouches d'un compartiment à l'autre. En supposant que pour de faibles distances la variation soit sensiblement linéaire nous avons irradié 2 cartouches identiques bout à bout et attribué la moyenne des deux dosages à la position du plan AB de l'extrémité des 2 cartouches (voir fig. 7).

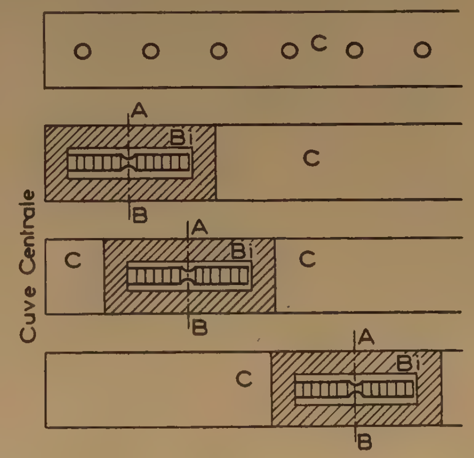


Fig. 7. — Dispositif d'irradiation sous graphite et sou s bismuth

Dans ces conditions nous avons trouvé pour trois positions de AB :

Distance à la cuve centrale en cm	$I_{\gamma e}$ en 10^{16} ev/cm³/h/Kw	$I_{\gamma e}$ en roentgens/h
41	1,13	193
18,7	2,06	343
11	2,71	465

On voit sur la figure 8 que nous avons trouvé des valeurs de $I_{\gamma e}$ légèrement inférieures à celles

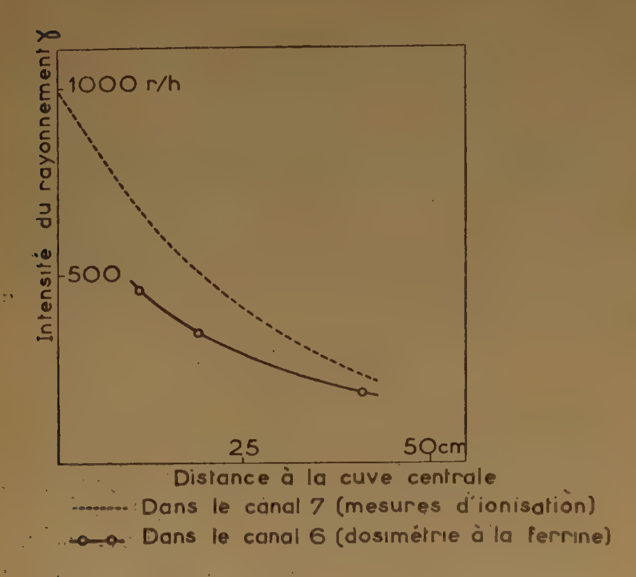


Fig. 8. — Intensité du rayonnement γ extérieur aux cartouches.

trouvées dans le canal 7 par mesure de chambre d'ionisation (22). Remarquons en passant que si on avait pris comme base d'étalonnage $G_{Fe_{III}} = 20$, nos résultats auraient été de beaucoup inférieurs. Ceci pourrait être une indication supplémentaire pour adopter cette valeur $G_{Fe_{III}} = 15{,}6$ proposée par différents auteurs au lieu de la valeur 20.

f) Conclusion.

L'expérimentateur qui irradie des solutions dans un réacteur nucléaire veut parfois connaître après l'irradiation :

1° La dose de rayonnements à ionisation dense ayant été absorbée dans ses solutions;

2° Celle des rayonnements β et γ;

3° Le flux neutronique, s'il désire utiliser une réaction nucléaire pour créer dans les solutions des rayonnements à ionisation dense, qui s'ajouteraient à ceux de la pile.

Pour cela il suffit de disposer dans trois compartiments annexes de la cartouche d'irradiation :

1° Une solution A de ferrine en milieu H_2SO_4 0,01 N. Q_0 mol/cm³ sont réduites à la fin de l'irradiation.

2° Une solution B de sulfate cérique en milieu H_2SO_4 0,8 N et de concentration *c* en acide borique. q_B mol/cm³ de Ce^{4+} sont réduites par le rayonnement.

3° Une solution C de sulfate cérique en milieu H_2SO_4 0,8 N dont q_0 mol/cm³ sont réduites par le rayonnement.

Le dosage de ces trois solutions donnera les indications suivantes :

a) En comparant les réductions de Ce^{4+} dans les solutions B et C on pourra calculer le flux neutronique par l'équation déjà établie :

$$nt = 4{,}71 \cdot 10^{-6} \frac{q_B - q_0}{c}.$$

b) Nous avons déjà vu que :

$$Q_0 = G_\gamma I_\gamma t + G_p I_p t$$
$$q_0 = g_\gamma I_\gamma t + g_p I_p t.$$

On en tire :

$$I_\gamma t = \frac{g_p Q_0 - G_p q_0}{G_\gamma g_p - g_\gamma G_p}$$
$$I_p t = \frac{G_\gamma q_0 - g_\gamma Q_0}{G_\gamma g_p - g_\gamma G_p}.$$

Il suffit donc de mesurer Q_0 et q_0 pour déterminer l'absorption dans les solutions des énergies de rayons γ et de particules à ionisation dense, soit en év/cm³, les coefficients numériques étant exprimés en év/mol :

$$E_\gamma = 12{,}4\ Q_0 - 3{,}9\ q_0$$
$$E_p = 33\ q_0 - 14{,}3\ Q_0.$$

c) Pour les irradiations à la pile de Châtillon, nous avons vu que $G_p I_p t$ était négligeable à 8 % près devant $G_\gamma I_\gamma t$. On a donc à 4 % près $I_\gamma\ t = 0{,}96\ \frac{Q_0}{G_\gamma}$ soit en év/cm³ :

$$E_\gamma = 10{,}3\ Q_0$$

où 10,3 est, compte tenu de la correction, le nombre d'électron-volt réduisant une molécule de ferrine.

***

Je tiens à remercier ici M. Haïssinsky qui a dirigé ce travail, le Centre National de la Recherche Scientifique et le Commissariat à l'Energie Atomique qui ont fourni les moyens nécessaires pour effectuer ces expériences ainsi que les services de la Pile de Châtillon et plus particulièrement MM. Fischer et Beaugé dont l'aide précieuse ne m'a jamais fait défaut. Je salue respectueusement la mémoire de Mme I. Joliot-Curie qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) WATT. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 6, 1037.
(2) WRIGHT. — *Dis. of Far. Soc.*, 1952, 60.
(3) Mc DONNELL et HART. — *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 8, 2121.
(4) NEUFELD SNYDER. — *O.R.N.L.*, 1174, p. 6.; *O.R.N.L.*, 1277, p. 4.
(5) GRAY. — *Action chimiques et biologiques des radiations*, Masson, Paris, 1955.
(6) Mc DONNELL. — *A.N.L.*, 4949. 1952,
(7) BONET-MAURY. et DEYSINE *C.R.*, 1951, **232**, 101.
(8) EHRENBERG et SAELAND. — *J.E.N.E.R. Pub.*, 8. 1954,
(9) DALE, DAVIES et GILBERT. — *Biochem. J.*, 1949, **45**, 543.
(10) LEFORT et PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 108.
(11) HAÏSSINSKY et PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 5, 295.
(12) BALLWEG. MEEM. — *O.N.R.L.*, 1028.
(13) GRAY et READ. — *Nature*, 1939, **144**, 439.
(14) AEBERSOLD et ANSLOW. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 1.
(15) ROLIN. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 2, 35.
(16) CORVAL, CHAPIRO et COUSIN. — *C.R.*, 1952, **235**, 799.
(17) PUCHEAULT, LEFORT et HAÏSSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 575.
(18) WRIGHT. — *Comm. pers.*
(19) LEFORT et PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 581.
(20) PUCHEAULT. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 695.
(21) PUCHEAULT. — *C.R.*, 1955, **240**, 772.
(22) BEAUGE. — *Comm. pers.*

N° 77. — ÉTUDE SUR LE DÉPOT CATHODIQUE DU PROTACTINIUM

par Christiane FERRADINI

[*Institut du Radium, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.4.56.)

SOMMAIRE

Le potentiel critique du dépôt de Pa sur diverses cathodes, par électrolyse de solutions fluorhydriques neutres a été trouvé, en solution 10^{-11} M, égal à — 1,20 volt par rapport à l'électrode d'hydrogène. Ce potentiel critique varie avec la concentration conformément à l'équation de Nernst. On en déduit, par extrapolation, que le potentiel normal du couple Pa/PaF_7^- est voisin de — 1,0 volt.

Le dépôt sur Ni présente une sous-tension qui diminue quand augmente la concentration. La quantité maximum déposable sur Ni et Pt est 0,1 mg/cm². En étudiant la répartition de Pa à l'équilibre, entre la solution et une cathode d'Au, pour des potentiels équidistants du potentiel critique, on a trouvé, selon l'importance du recouvrement, deux isothermes de Freundlich.

I. — INTRODUCTION

Les premières études électrochimiques sur le protactinium datent de 1938.

Mme Emmanuel et M. Haïssinsky (1) ont effectué l'électrolyse de solutions ammoniacales presque neutres de titane protactinifère et ont constaté, en se plaçant dans les conditions favorables aux dépôts d'hydroxyde de titane sur des cathodes de plomb et de platine (2), un enrichissement en protactinium de ces dépôts. Cette méthode a permis de préparer une source de 0,03 mg de protactinium, pratiquement sans impuretés.

En 1941, G. Bouissières a étendu cette méthode aux solutions de tantale protactinifère et aux cathodes de nickel (3). Des difficultés provenant de la décomposition de NH_4OH qui entraînait un changement de pH pendant l'électrolyse, l'ont conduit à remplacer l'ammoniaque par la triéthylamine, base plus stable. Une source de protactinium de 1,13 mg a pu ainsi être préparée (4).

Il était intéressant de reprendre ces expériences afin de préciser les conditions chimiques et énergétiques du dépôt cathodique de protactinium.

Lorsque nous avons commencé l'étude du potentiel critique de dépôt du protactinium sur diverses cathodes, nous avons bénéficié de plusieurs avantages :

— la possibilité de se procurer au Commissariat à l'Energie Atomique de l'isotope 233 du protactinium qui a servi d'indicateur de ^{231}Pa. Cet émetteur β est obtenu par irradiation neutronique de ^{232}Th, sa période est 27,4 jours. Son emploi a facilité le dosage par les méthodes radioactives et a permis de faire varier les concentrations en protactinium de 10^{-4} à 10^{-12} M;

— grâce aux techniques de préparation mises au point par G. Bouissières et M. Haïssinsky (5), ^{231}Pa employé était parfaitement purifié, sans trace d'entraîneur;

— enfin nous avons utilisé NaOH, pour neutraliser la solution, ce qui a assuré la stabilité du pH pendant la durée des électrolyses. Une méthode de récupération du protactinium en présence de fluorure de sodium a été mise au point.

Il était indiqué de continuer les expériences en milieu fluorhydrique, pour les raisons déjà signalées. Par ailleurs les conditions chimiques du dépôt cathodique étaient déjà déterminées par les travaux antérieurs, et certaines suppositions pouvaient être faites sur la valeur du potentiel normal du protactinium en milieu fluorhydrique :

Le protactinium, est plus électropositif que le tantale, mais les analogies entre ces deux métaux sont généralement moins accusées que celles entre le tantale et le niobium. Leurs potentiels normaux devraient donc différer davantage. M. Haïssinsky, A. Coche et M. Cottin (6) ont déterminé le potentiel normal du couple $Ta/Ta\ F_7^-$ et l'ont trouvé égal à — 0,43 volt par rapport à l'électrode à hydrogène. Le potentiel normal de $Nb/Nb\ F_7^-$ est égal à — 0,33 volt (7). On pouvait donc s'attendre à ce que le potentiel normal du protactinium, en milieu fluorhydrique, soit inférieur à — 0,53 volt par rapport à l'électrode à hydrogène.

Mme Camarcat, G. Bouissières et M. Haïssinsky (8) en étudiant le dépôt spontané de Pa sur diverses

cathodes ont situé le couple Pa/Pa F_7^{--} entre Zn/Zn^{++} et Ta/Ta F_7^{--}.

L'étude du dépôt cathodique de Pa offrait un autre intérêt. En effet, les travaux sur les dépôts radio-actifs obtenus à partir de solutions extrêmement diluées ont apporté de précieux renseignements sur les stades initiaux de ces processus et notamment sur le rôle joué par la surface de l'électrode (9). On pouvait espérer que l'emploi de ^{233}Pa permettant d'étudier de fortes dilutions apporterait des précisions supplémentaires sur ce sujet.

II. — TECHNIQUES

a) Méthode expérimentale.

Pour déterminer les potentiels de dépôt du protactinium, en solution très diluée, nous avons utilisé la méthode de Hevesy et Paneth (10) qui consiste à déterminer les potentiels de décomposition dits de seconde espèce.

La méthode et le dispositif d'observation continue dus à F. Joliot (11) ont déjà été décrits à plusieurs reprises, plus récemment par J. Danon et M. Haïssinsky (12).

b) Milieu d'électrolyse.

Le dépôt cathodique a été effectué en solution fluorhydrique de pH 5,9, molaire en fluorure de sodium. Des expériences préliminaires, en accord avec les travaux antérieurs, ont fixé exactement le pH : en en milieu trop acide, il n'y a pas de dépôt, par suite sans doute de la trop grande facilité de dissolution; en milieu plus basique (de l'ordre de pH 6,3) les résultats sont irreproductibles probablement par suite de l'hydrolyse du protactinium et la formation d'hydroxyde à la cathode. 5,9 est le pH optimum.

c) Préparation des solutions de ^{231}Pa.

Ce protactinium provenant de l'annexe de l'Institut du Radium (Laboratoire d'Arcueil) et ayant déjà servi à diverses expériences a été purifié sur les conseils de M. Bouissières par l'une ou l'autre des méthodes suivantes (13, 5) :

— soit par précipitation à chaud du peroxyde de protactinium en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution sulfurique;

— soit par précipitation également à chaud de l'oxalate en milieu HCl N.

Les descendants radioactifs étaient éliminés avant chaque série d'expériences pour que leurs rayonnements β ne faussent pas le dosage de ^{233}Pa. Cette élimination était effectuée par précipitation d'entraîneurs : La, Pb, Th, Bi, Ba, en milieu fluosulfurique.

Le protactinium qui après ce traitement était en solution HFN (solution nº 1), était alors dosé; on préparait d'autre part une solution fluorhydrique sans protactinium, molaire en NaF et à pH 5,9 (solution nº 2). La quantité nécessaire de la solution nº 1 était évaporée à sec et le résidu repris par la quantité voulue de la solution nº 2 (en général 9 cm³).

d) Préparation des solutions de ^{233}Pa.

La quantité de l'indicateur (^{233}Pa) utilisée dans chaque expérience correspondait, pour un dépôt total, à 100 coups par seconde dans les conditions géométriques utilisées. La mesure de l'activité du dépôt permettait ainsi de calculer le pourcentage de protactinium déposé.

Les solutions fluorhydrique de ^{233}Pa fournies par le Commissariat à l'Energie Atomique étaient purifiées de la manière suivante :

— extraction à partir d'une solution HCl 3N par la thenoyltrifluoracétone (T.T.A.) en solution benzénique (14);

— retour en phase aqueuse par agitation de la phase organique avec une solution HF N.

Le protactinium de la solution obtenue était ensuite dosé et on préparait, selon la méthode précédente, une solution NaF M à pH 5,9 contenant 100 coups/seconde par cm³. Pour chaque expérience, il suffisait alors de peser 1 g de cette solution et de l'ajouter aux 9 cm³ de la solution de ^{231}Pa.

e) Dosage des solutions de ^{231}Pa et de ^{233}Pa

Le rayonnement α de ^{231}Pa était mesuré, à la goutte, dans une chambre d'ionisation associée à un quartz piézo-électrique et à un électromètre à quadrants.

Pour effectuer le dosage absolu de ^{233}Pa, on mesurait l'activité β d'une partie aliquote de la solution évaporée sur une feuille de polyvinyle.

Connaissant le facteur de transmission (15) de la fenêtre de mica du compteur en fonction de l'énergie des β incidents et le spectre de ^{233}Pa (16) et en intégrant pour toutes les énergies, on a déduit le rapport du nombre de coups comptés dans 4π au nombre de désintégrations : $a = 0,78$.

Ce calcul, bien que très approximatif, nous a permis de doser ^{233}Pa lorsqu'il était utilisé seul. Sur les courbes donnant la variation d'une grandeur

en fonction de la concentration, les erreurs provenant de ce mode de calcul n'ont entaché que les points correspondant aux dilutions les plus grandes. Les concentrations pour les autres points sont en effet déterminées par le dosage de ^{231}Pa.

De plus, dans la plupart des cas, la concentration n'intervient que par son logarithme, ce qui diminue beaucoup l'importance de l'erreur.

III. — DÉPÔT DE PROTACTINIUM SUR DES CATHODES DE DIFFÉRENTES NATURES.

1. Détermination du potentiel critique en solution 10^{-11}M.

Dans cette première série d'expériences, faite en collaboration avec J. Danon, nous avons utilisé des solutions de ^{233}Pa pur (17). Avant d'essayer de mesurer le potentiel critique de dépôt, nous avons effectué des électrolyses à intensité de courant constante, en solution fluorhydrique de pH 5,9 molaire en NaF. Nous avons constaté que pour un courant de 5 mA/cm², on déposait en une demi-heure, sur une cathode de platine, environ 50 % du protactinium en solution.

Nous avons alors, à l'aide du dispositif de F. Joliot, étudié la variation de la quantité déposée pendant 30 mn en fonction du potentiel de la cathode, mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturée. Les courbes de la figure 1 (courbes v/E) indiquent les

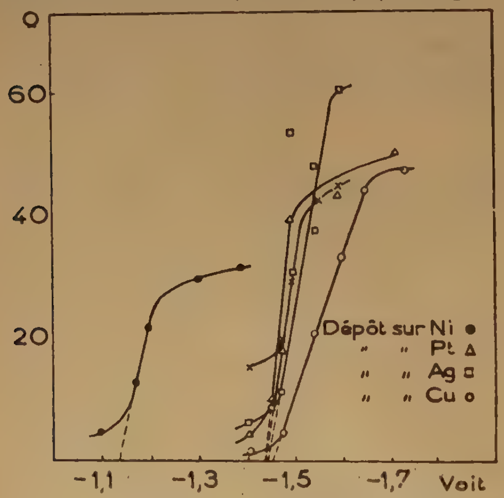


Fig. 1. — Potentiel critique du dépôt de protactinium sur diverses cathodes solutions 10^{-11}M.

résultats obtenus pour 5 cathodes : Pt, Au, Ag, Cu, Ni.

Ces courbes ont la forme des courbes habituelles intensité de courant/potentiel et permettent ainsi d'obtenir, en traçant la tangente au point d'inflexion, la valeur du potentiel critique pour chaque électrode. Ces valeurs sont :

Cathode	E (volt)
Ni	— 1,14
Au	— 1,43
Pt	— 1,45
Ag	— 1,45
Cu	— 1,46
Pb	— 1,47

La détermination du potentiel critique sur plomb (fig. 6) a été effectuée en portant en ordonnée les quantités déposées à l'équilibre (courbe e/E) et non pas la vitesse initiale (courbes v/E) à cause de complications cinétiques sur lesquelles nous reviendrons.

Nous voyons qu'aux erreurs expérimentales près, ce potentiel a sensiblement les mêmes valeurs pour Pt, Au, Ag, Cu, Pb. Les résultats ont toujours été très reproductibles. En portant les cathodes à un potentiel moins négatif que — 1,45 volt on a obtenu une dissolution du dépôt.

Le tableau indique que la valeur du potentiel correspondant au dépôt sur nickel est plus négative. Ch. Haenny et P. Reymond (18) ont également trouvé, aux fortes dilutions, une sous-tension pour le dépôt de zinc sur nickel. A. Coche (12) au contraire pour des solutions 10^{-10}M d'acétate de plomb a trouvé une sous-tension pour le dépôt sur platine, mais approximativement le même potentiel sur nickel que sur d'autres cathodes.

2. Influence de la concentration en protactinium sur le potentiel critique.

a) *Equation électrochimique de Nernst.*

Si on suppose que la forme prépondérante du complexe fluoré est PaF_7^{--} et que le dépôt est constitué par le métal, l'équation de décharge s'écrit :

$$PaF_7^{--} + 5e \rightarrow Pa + 7F^-.$$

Quel que soit le mécanisme de cette réaction, pourvu qu'il soit le même à toutes les concentrations et en négligeant les effets éventuels de la surface, on a alors :

$$E = E_0 + \frac{RT}{5F} \text{Log} \frac{(PaF_7^{--})}{(F^-)^7} \qquad (1)$$

où E_0 est le potentiel normal du couple Pa/PaF_7^{--} dans les conditions déjà définies.

Le comportement chimique du protactinium permet de supposer qu'il est en solution pratiquement totalement sous forme de PaF_7^{--}. Malheureusement nous ignorons la valeur du coefficient d'activité et nous

avons été amené à confondre pour le protactinium, les activités avec les concentrations.

Il n'en est pas de même pour les ions F^- en solution molaire. Le coefficient d'activité moyen pour le fluorure de sodium est en effet de 0,57 [20] à cette concentration, ce qui introduit une correction de 0,02 volt dans la valeur du potentiel.

La variation du potentiel critique en fonction de c concentration totale en protactinium serait donnée par :

$$E = E_0 + 0,02 + 0,0116 \log c.$$

b) *Résultats.*

Les quantités de protactinium déposées en 30 mn sur cathodes d'Au, de Ni et de Pt ont été mesurées pour une concentration égale à $3,2.10^{-7}$M. Nous avons également mesuré les quantités de protactinium déposées à l'équilibre sur Au, Pt, Ni pour des concentrations respectives de $2,8.10^{-4}$M; $1,34.10^{-4}$M; $1,2.10^{-4}$M. Le tableau suivant donne les valeurs des potentiels critiques :

Cathode	Concentration	Potentiel critique
Au	10^{-11}	— 1,43
	$3,2 .10^{-7}$	— 1,37
	$2,8 .10^{-4}$	— 1,35
Pt	10^{-11}	— 1,45
	$3,2 .10^{-7}$	— 1,39
	$1,34.10^{-4}$	— 1,34
Ni	10^{-11}	— 1,14
	$3,2 .10^{-7}$	— 1,18
	$1,2 .10^{-4}$	— 1,22

Sur Pt et sur Au, la variation a lieu dans le sens prévu par la loi de NERNST, sur Ni elle se produit en sens inverse.

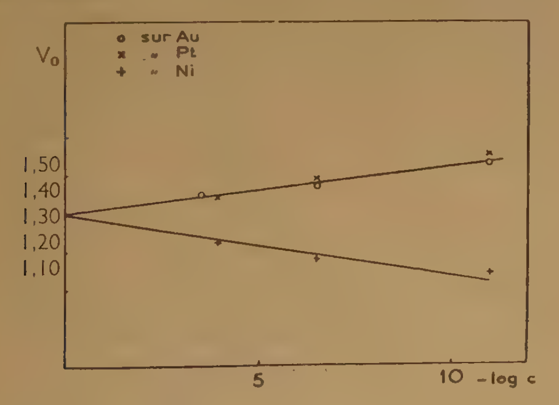


Fig. 2. — Equation de Nernst et potentiel normal

Nous avons tracé (fig. 2) la courbe donnant la variation du potentiel critique en fonction du logarithme de la concentration. On voit que les points correspondant aux dépôts sur Pt et sur Au, se situent sur une droite de pente 0,011, conformément à l'équation (1). Le potentiel critique de dépôt sur Ni varie aussi linéairement avec le logarithme de la concentration, mais en sens inverse.

Nous n'avons pas pu étudier la variation du potentiel critique en fonction de la concentration en ions fluor, l'intervalle de variation possible étant trop faible : d'une part les solutions molaires sont à très peu près saturées et d'autre part une dilution plus grande (M/5) donne des résultats irreproductibles dus à un début d'hydrolyse.

c) *Discussion des résultats.*

Nous voyons d'après la courbe (fig. 2) que pour une concentration molaire en PaF_7^{--}, le potentiel critique serait de — 1,30 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée. Pour une activité égale à l'unité en ions fluor, cette valeur serait égale à — 1,28 et par rapport à l'électrode d'hydrogène :

$$E_0 = -1,03 \text{ volt.}$$

Il ne faut interpréter qu'avec prudence les données extrapolées à partir de résultats obtenus avec des solutions diluées pour lesquelles l'influence de la surface peut être très importante. D'autre part, nous manquons de renseignements précis sur la nature des ions en solution et sur leurs coefficients d'activité. On peut penser qu'il existe en solution des ions moins fluorés que PaF_7^{--} ou même partiellement hydrolysés. Rappelons néanmoins que les potentiels critiques obtenus sur 5 cathodes de nature différente étaient concordants.

Cette valeur de E_0 situerait le système Pa/PaF_7^{--} au niveau de Mn/Mn^{++}. Elle est plus négative que le potentiel normal de Ta/TaF_7^{--} ($E_0 = -0,43$ volt) [6]. On a vu que la différence entre Pa/PaF_7^{--} et Ta/TaF_7^{--} doit être plus grande que celle entre les couples Ta/TaF_7^{--} et Nb/NbF_7^{--} [7].

Elle semble néanmoins très grande. Notons cependant que les expériences sur le niobium et le tantale ont été effectuées en milieu plus acide ce qui peut modifier la nature des ions en solution. D'ailleurs, certaines expériences de séparation par solvants ou par chromatographie semblent indiquer que même à des pH égaux, la nature des complexes fluorhydriques peut différer pour le niobium, le tantale et le protactinium.

Il faut attendre d'autres résultats, et principalement la mesure du potentiel statique, pour avoir des indications plus précises sur la valeur du potentiel normal du couple Pa/PaF_7^{--}.

3. Cinétique de dépôt.

Nous avons vérifié pour les dépôts de protactinium sur or qu'ils correspondaient bien à l'équation cinétique que F. Joliot a établi pour le dépôt de Po :

$$\frac{dx}{dt} = a(N_0 - x) - bx$$

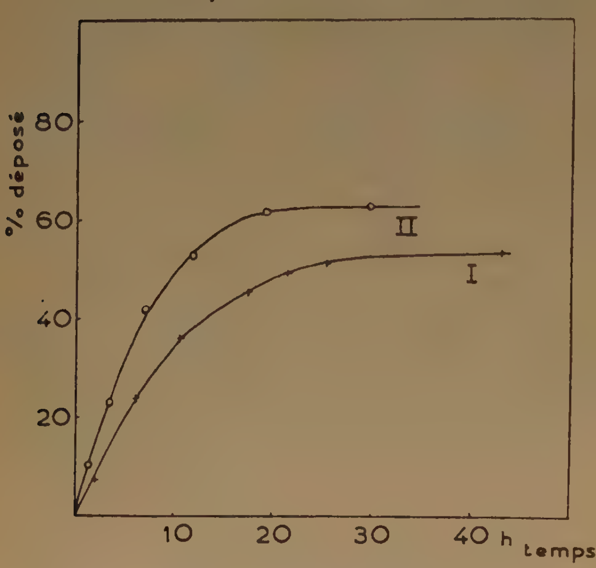


Fig. 3. — Cinétique de dépôt.
Courbe I 10^{-11}M sur Au
Courbe II 5.10^{-8}M sur Au

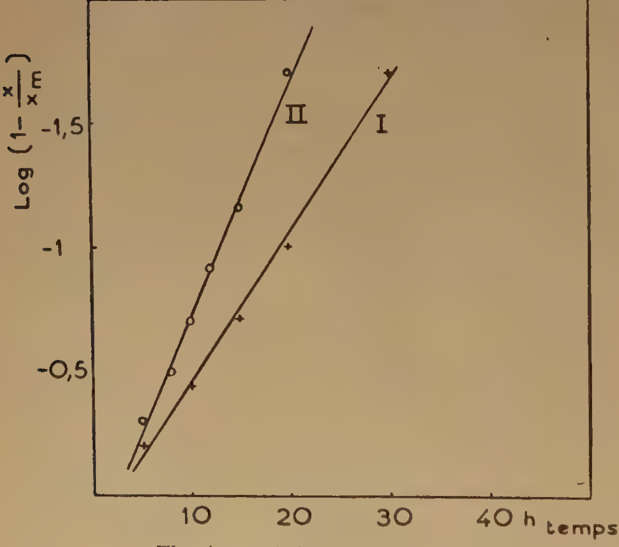


Fig. 4. — Cinétique de dépôt.
Courbe I 10^{-11} M sur Au.
Courbe II 5. 10^{-8} M sur Au

équation du premier ordre dans laquelle :

x, désigne la quantité déposée,
N_0, la quantité initialement en solution.

On a en effet obtenu des droites en traçant log $\left(1 - \frac{x}{x_{max}}\right)$ en fonction du temps (fig. 3 et 4).

Sur une cathode de plomb, le phénomène semble plus compliqué et nous avons constaté les faits suivants :

a) Le dépôt ne commence qu'au bout d'un temps

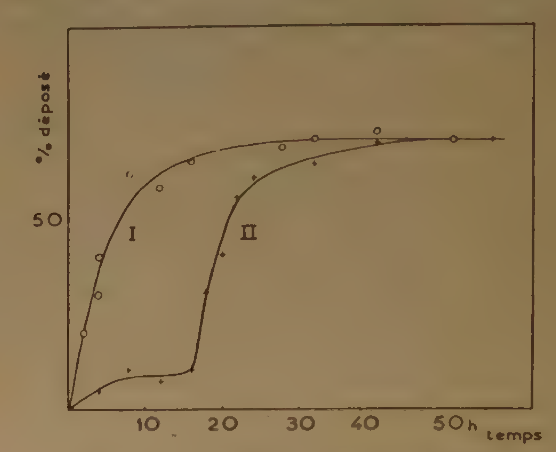


Fig. 5. — Cinétique de dépôt sur plomb
Courbe I : Avec polarisation préalable
Courbe II : Sans polarisation préalable

variable dont dépend la valeur du palier (fig. 5, courbe I).

b) Si on polarise préalablement la cathode dans une solution exempte de protactinium, selon une technique indiquée par M. Haïssinsky [21], le temps d'induction est supprimée et les courbes cinétiques ont alors l'allure exponentielle habituelle (fig. 5, courbe II).

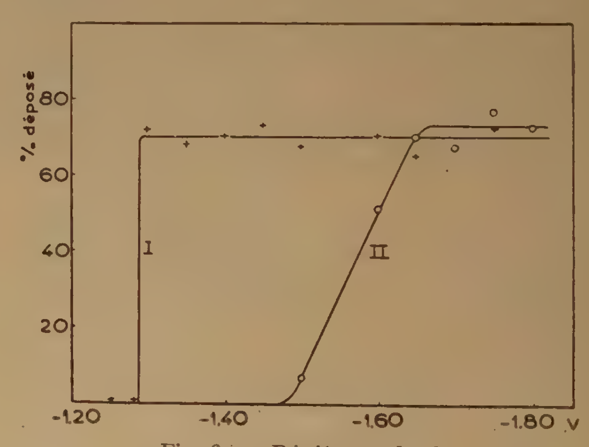


Fig. 6. — Dépôt sur plomb.
Courbe I : avec polarisation préalable
Courbe II : sans polarisation préalable.

c) Les valeurs du potentiel critique (fig. 6) déterminées par des mesures à l'équilibre pour des expé-

riences sans polarisation préalable et avec des temps d'induction voisins de zéro correspondent aux valeurs déterminées pour les autres cathodes (— 1,47 volt). La même détermination après polarisation préalable donnait un potentiel critique plus positif (— 1,29 volt).

Tout se passe comme si la surface des cathodes de plomb était modifiée par le passage du courant, cette polarisation la rendant plus apte au dépôt.

4. Quantité maximum déposable.

La quantité de protactinium que nous avons déposée pour des solutions 10^{-4}M était de 0,05 mg/cm². G. Bouissières [4], en milieu fluo-ammoniacal et en présence de traces de tantale avait pu déposer 0,07 mg/cm² sur nickel et avait signalé l'existence d'une quantité limite déposable [3]. On sait que pour le titane [21], et le zirconium [23, 24], on ne peut pas obtenir de dépôts importants pour des solutions aqueuses.

Nous avons cherché à déterminer quelle était la quantité maximum déposable, dans les conditions de nos expériences. Nous disposions pour cela de 3 mg de protactinium, mis à notre disposition par M. Bouissières. Ce produit a été purifié par les opérations successives suivantes [5] :

— précipitation du peroxyde en milieu sulfurique dilué par l'eau oxygénée,

— précipitation en milieu carbonique,

— hydrolyse finale par dilution d'une solution sulfurique.

En reprenant le fluorure de protactinium porté à sec par une solution molaire en fluorure de sodium et à pH 5,9 nous nous sommes aperçu que la limite de solubilité dans ce milieu était de l'ordre de 0,06 mg/cm³. Ceci semble prouver que PaF_7Na_2, comme PaF_7K_2 [25], a une faible solubilité.

Nous avons alors opéré de la manière suivante : une solution de 10 cm³ contenant 0,6 mg de protactinium était électrolysée avec une intensité comprise entre 15 et 20 mA/cm². Le potentiel de la cathode était maintenu à — 1,50 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée. Après une dizaine d'heures, la solution était dosée et remplacée par une solution fraîche.

Nous n'avons pas pu déposer sur une cathode de platine plus de 0,10 mg/cm². Un précipité noir actif se formait dans la cellule d'électrolyse et se redissolvait partiellement à l'interruption du courant. Le dépôt cathodique remis en présence d'une solution fraîche, n'augmentait plus.

Nous avons effectué la même expérience dans d'autres conditions géométriques qui correspondaient pour le même potentiel cathodique à un courant de 50 à 70 mA/cm². En présence d'un excès de protactinium (2,7 mg) partiellement dissous, nous avons obtenu la même valeur du dépôt maximum.

Sur nickel, des expériences analogues ont montré que l'arrêt du dépôt se produisait également pour une valeur de 0,10 mg/cm².

Sur platine et sur nickel, le dépôt obtenu avec de faibles densités de courant est homogène, d'aspect métallique et présente des teintes d'interférences. L'expérience avec des intensités plus grandes a donné un dépôt noir d'aspect pulvérulent.

Bradt et Linford [23] avaient également observé suivant les conditions d'électrolyse deux formes du dépôt de zirconium, l'une d'aspect métallique, l'autre noire et pulvérulente.

Cette méthode électrolytique permet donc la préparation de dépôts de protactinium de 0,10 mg/cm² au maximum. Les dépôts semblent limités par la non-adhérence du métal à la cathode.

IV. — INFLUENCE DE LA SURFACE DE L'ÉLECTRODE.

Les courbes v/E et e/E étudiées dans le chapitre précédent nous ont permis de montrer que l'équation de Nernst régit les potentiels critiques de dépôt de protactinium sur plusieurs cathodes. Elles permettent également de mettre en évidence les particularités suivantes déjà constatées lors des premières études électrochimiques d'autres radio-éléments en solution très diluée :

1. Sur certaines cathodes le potentiel critique ne correspond pas à celui que l'on peut déduire de l'équation de Nernst. C'est ainsi que nous avons pu montrer l'existence d'une sous-tension pour le dépôt de protactinium sur Ni, cette sous-tension diminuant quand augmente la concentration.

2. En solution diluée les courbes e/E ne présentent pas à partir du potentiel critique, une montée verticale.

En examinant les courbes de la figure 7, on peut voir que la pente de la partie ascendante varie avec la concentration. Cette pente assez grande en solution 10^{-11}M (courbe I) diminue quand la concentration augmente (courbe II). Pour des potentiels légèrement inférieurs aux potentiels critiques on ne peut alors déposer qu'une faible partie de la quantité initialement en solution.

Pour des solutions plus concentrées (10^{-5}M) la montée des courbes redevient presque verticale. Il y a donc pour des concentrations de l'ordre de 10^{-8}M, un phénomène qui semble défavorable au dépôt.

M. Haïssinsky avait signalé dès 1933 [26], qu'en

solution très diluée l'influence de la surface pouvait devenir prépondérante, dans les phénomènes électrolytiques. On sait, en effet, que les surfaces solides ont une énergie résiduelle provenant des forces de

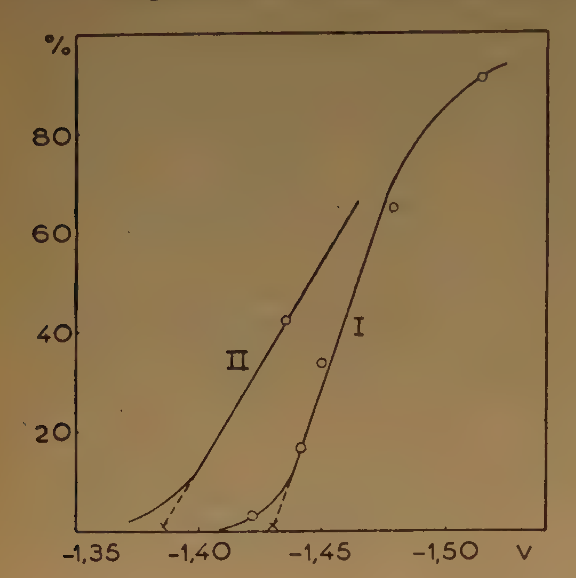


Fig. 7. — Influence de la concentration
Courbe I : 10^{-11}M
Courbe II : 5.10^{-7}M
× Potentiels calculés

liaison du réseau cristallin restées insatisfaites. Or divers faits expérimentaux ont montré [27] que cette énergie était répartie de manière hétérogène sur la surface et qu'on pouvait considérer celle-ci comme formée de plages ou de centres de diverses énergies. En partant de cette notion statistique de centres actifs on peut alors [9, 28] distinguer trois cas :

1. Si l'énergie maximum des centres est inférieure à l'énergie de cohésion du métal déposé le dépôt ne pourra se produire au potentiel critique et il faudra apporter une énergie supplémentaire pour qu'il puisse commencer, on aura alors une surtension. C'est ainsi qu'en solution très diluée on a trouvé sur cathode de tantale une surtension pour les dépôts de polonium, de bismuth [19] et d'argent [29].

2. Si l'énergie maximum des centres est supérieure à l'énergie de cohésion, la décharge sera facilitée et pourra commencer à des potentiels moins négatifs que les potentiels critiques. On aura alors une sous-tension. C'est sans doute un phénomène de cet ordre que nous avons observé pour le dépôt de protactinium sur nickel et qui avait déjà été constaté pour le dépôt de bismuth et de plomb sur platine.

3. L'énergie maximum des centres est du même ordre de grandeur que l'énergie de sublimation du métal déposé, c'est-à-dire que l'énergie de cohésion de son réseau cristallin. Lorsque le potentiel appliqué est égal au potentiel critique, le dépôt se fait d'abord sur ces centres d'énergie maximum. Si ceux-ci sont en nombre suffisant par rapport à la quantité à déposer, la courbe e/E aura une montée pratiquement verticale. Si au contraire, ces centres sont rapidement saturés, il faudra apporter une énergie supplémentaire pour continuer le dépôt et les atomes suivants ne se déposeront que pour des potentiels plus élevés. La pente de la courbe sera donc plus faible que pour les grandes dilutions (fig. 7).

Isothermes d'adsorption.

On voit tout l'intérêt que peut présenter l'étude de la pente des courbes II en fonction de la concentration. M. Haïssinsky et J. Danon ont effectué cette étude pour le dépôt de bismuth sur argent [12]. Ils ont d'abord vérifié que les potentiels critiques étaient bien conformes à l'équation de Nernst jusqu'à une concentration égale à 10^{-12}M, et ne présentait donc ni surtension, ni sous-tension. Ils ont démontré qu'en se plaçant pour diverses concentrations, à des potentiels différant d'une même quantité du potentiel critique, les potentiels chimiques étaient égaux. La mesure de a_d quantité déposée à l'équilibre donne alors directement la loi de répartition.

Les auteurs ont pu montrer que :

— pour les faibles recouvrements, le dépôt s'effectuait selon une isotherme de Freundlich

$$a_d = k a_s^{1/n}.$$

où a_s est la quantité restant en solution à l'équilibre et $1/n$ un coefficient positif inférieur à 1. Pour des recouvrements plus importants, le dépôt s'effectuait selon la même loi mais avec un exposant $1/n$ supérieur à 1. La transition correspond à un recouvrement d'environ 0,015 couche monoatomique.

D'après les théories récentes sur l'adsorption les auteurs ont pu interpréter la première isotherme comme résultant de la répartition exponentielle des énergies d'adsorption sur la surface, la deuxième comme résultant de l'interaction attractive entre les molécules adsorbées.

Nous avons voulu voir si un élément très différent du bismuth aurait un comportement analogue. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption du protactinium sur une cathode d'or, pour laquelle nous avions vérifié préalablement la validité de l'équation de Nernst.

Nous avons fait varier la concentration en protactinium de 10^{-12} à 10^{-5}M, en utilisant ^{233}Pa comme indicateur. Pour chaque concentration, on a calculé la valeur du potentiel critique d'après l'équation de Nernst. On a mesuré la répartition à l'équilibre du protactinium entre la solution et la cathode en main-

tenant celle-ci à un potentiel inférieur de 0,050 volt à la valeur du potentiel critique correspondant.

Si on trace (fig. 8) les logarithmes des quantités de protactinium déposé en fonction des logarithmes

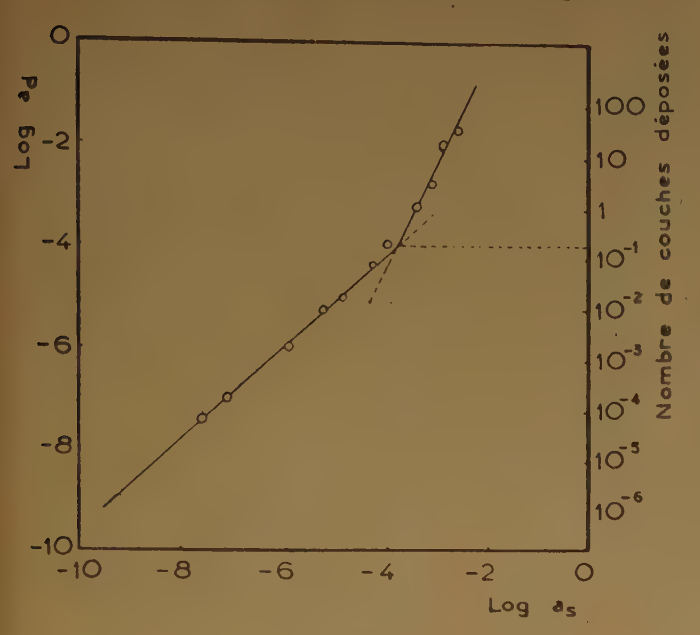


Fig. 8. — Isothermes des dépôts sur Au.

des quantités restant en solution, on voit que, comme dans le cas précédent, la courbe peut pratiquement se décomposer en deux segments de droite de pentes respectives 0,9 et 2,0, dont chacun correspond bien à la loi :

$$a_d = k a_s^{1/n}.$$

avec deux valeurs pour $1/n$.

La première isotherme est valable jusqu'à un recouvrement de 0,16 couche (*).

Je tiens à saluer respectueusement la mémoire de Mme Joliot-Curie qui m'a accueillie dans son laboratoire. J'exprime toute ma reconnaissance à M. Haïssinsky qui a dirigé ce travail, à M. Bouissières qui a mis le protactinium à ma disposition et m'a guidée dans ses traitements chimiques.

(*) Le nombre de couches est calculé en supposant le dépôt uniforme et en prenant pour aire de l'électrode la surface apparente, et pour rayon atomique du protactinium la valeur 1,63 Å ([30]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Emmanuel-Zavizziano et M. Haïssinsky. — *C.R.*, 1938, 1102.
(2) M. Haïssinsky et H. Emmanuel-Zavizziano. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **34**, 641.
(3) G. Bouissières. — *J. Phys. Rad. VIII*, 1941, **2**, 72.
(4) M. Bachelet et G. Bouissières. — *J. Phys. Rad.*, 1946, **5**, 151.
(5) M. Haïssinsky et G. Bouissières. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 146.
G. Boussières et M. Haïssinsky. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 557.
(6) M. Haïssinsky, A. Coche et M. Cottin. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 234.
(7) M. Cottin et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 731.
(8) M. Camarcat, G. Bouissières et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 153.
(9) M. Haïssinsky. — *Experientia* VIII, 1952, 125.
(10) A. Hevesy et F. Paneth. — *Wien Ber.*, 1913, **122**, 1037. *Wien Ber.*, 1914, **123**, 1619.
(11) F. Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
(12) J. Danon et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 123.
(13) G. Bouissières et S. Odiot. — *J. Chim. Phys.*, 1951 **18**, 918.
(14) Q. Wan Winckle. — Cité d'après Hyde dans *Actinide Elements* (Seaborg et Katz), p. 565.
(15) D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 630.
(16) W. D. Brodie. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67** A, 397.
(17) J. Danon et C. Ferradini. — *C. R.*, 1952, **234**, 1361.
(18) C. Haenny et P. Reymond. — *Helv. Chim. Acta*, 1954, **37**, 2067.
(19) A. Coche. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 135.
(20) R. A. Robinson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 628.
(21) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 119.
(22) M. Haïssinsky et H. Emmanuel-Zavizziano. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 641.
(23) Bradt et Linfort. — *Trans. Electr. Soc.*, 1936, **43**, 70.
(24) Holt. — *J. Electr. Soc.*, 1951, **336**, 9813.
(25) A. V. Grosse. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1742.
(26) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1933, **30**, 27.
(27) C. Z. Roginsky. — *Adsorption et catalyse hétérogène*, 1948, Moscou.
(28) M. Haïssinsky et A. S. Ghosh-Mazumdar — *Bull. Cent. Electr. Res. inst.*, 1955, 1, **4**, 5.
(29) L. B. Rogers et A. F. Stelmey. — *J. Electr. Soc.*, 1949, **95**, 25.
(30) W. H. Zachariasen. — *Acta Cryst.*, 1952, **5**, 19.

N° 78. — SUR LA NATURE DU DÉPOT ANODIQUE DU PROTACTINIUM

par C. FERRADINI et M. HAÏSSINSKY

(Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris.)

(*Manuscrit reçu le* 26.4.56.)

SOMMAIRE

En milieu H_2SO_4N, le protactinium se dépose spontanément en quantités limitées sur des anodes de bioxyde de plomb et le platine platiné prépolarisé anodiquement. Les dépôts maxima sont respectivement de $1{,}3.10^{-2}$ mg/cm² et 5.10^{-9} mg/cm². Le passage d'un courant anodique dissout et empêche le dépôt sur platine platiné

Il semble que le dépôt est constitué par un composé d'adsorption impliquant un pont d'oxygène entre le protactinium et le support.

L'un de nous a montré il y a quelques années ([1]) que le protactinium en solution H_2SO_4N très diluée de ses propres ions (10^{-6} g/cm³ ou 4.10^{-6}M) se déposait par électrolyse sur une anode en PbO_2. La formation de ce dépôt a soulevé une sérieuse difficulté. En effet, le protactinium se trouve en solution sulfurique à l'état d'oxydation V qui est sa valence maximum. Son oxydation anodique pourrait par conséquent conduire seulement à la formation d'un pont d'oxygène du type $= \overset{\|}{Pa} - O - O -$. Or on ne connaît aucun peroxyde métallique à pont d'oxygène se formant par dépôt anodique ([2]).

Pour mieux comprendre la nature du « peroxyde » et préciser les conditions de sa formation, nous avons repris son étude en faisant varier divers facteurs qui n'ont pas été suffisamment examinés précédemment, notamment le dépôt spontané, le rôle de la nature de l'électrode et l'influence de la concentration en protactinium. Nous avons fait varier celle-ci entre de larges limites en utilisant, soit le protactinium naturel (^{231}Pa) marqué avec ^{233}Pa, soit ce dernier isotope seul, obtenu au réacteur de Châtillon par irradiation neutronique du thorium : ($^{232}Th + n \rightarrow {}^{233}Pa + \gamma$).

Le montage et les techniques électrochimiques, de même que les méthodes des mesures radioactives, ont été déjà décrits ([3, 4]) et nous n'y reviendrons pas ici.

Dépôt spontané.

La surface d'une feuille de plomb a été oxydée anodiquement en PbO_2, par passage d'un courant de 10 mA pendant 2 h. A la fin de cette polarisation le potentiel de la lame était de + 0,5 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée. La quantité de ^{233}Pa qui se dépose spontanément sur ce bioxyde de plomb en solution H_2SO_4N et 10^{-11}M en protactinium, atteint à l'équilibre environ 25 % de la quantité initialement en solution.

Si après la préparation de PbO_2, on le lave soigneusement et on le laisse environ 12 h dans l'eau distillée, aucun dépôt ne se forme lorsqu'il est mis en contact avec une solution sulfurique de protactinium. Il semble donc que le dépôt spontané soit dû à l'oxygène adsorbé pendant la polarisation préalable. Cette conclusion a été confirmée par polarisation anodique préalable du platine platiné qui adsorbe plus fortement l'oxygène. Après une prépolarisation d'une durée suffisante, le dépôt spontané peut atteindre dans ce cas 100 %. On n'observe aucun dépôt sur platine platiné non polarisé, ni sur platine non platiné prépolarisé.

Un lavage de l'anode diminue le dépôt spontané sur platine platiné mais ne le supprime pas complètement comme dans le cas du dépôt sur bioxyde de plomb.

Nous avons ensuite examiné l'action de divers réactifs d'oxydo-réduction sur le dépôt spontané sur platine platiné. Le dépôt sur bioxyde de plomb se prête moins facilement à une telle étude par suite de l'attaque du support par les réactifs.

Le permanganate, le sulfate cérique, le persulfate seul ou en présence d'Ag^+, en solution M/100 (H_2SO_4N), n'ont aucune action dissolvante sur le dépôt. Par contre l'hydrazine, l'iodure de potassium, le sulfate ferreux le dissolvent rapidement et totalement en une demi-heure environ. L'eau oxygénée provoque également une dissolution rapide; son addition préalable empêche la formation du dépôt spontané à condition de maintenir constante la concentration en eau oxygénée qui est décomposée catalytiquement par le platine platiné.

La dissolution du dépôt peut également être obtenue par le passage d'un courant faisant jouer au platine platiné le rôle de cathode.

Nous avons encore constaté que le dépôt se dissol-

vait dans la soude molaire. Cette dissolution est très lente, de l'ordre de 30 % en deux jours, mais au contact d'une solution NaOH 2M, elle est totale en 10 h.

Comportement anodique.

Les dépôts spontanés sur le platine platiné et le bioxyde de plomb ont un comportement très différent, lorsque ceux-ci fonctionnent comme *anodes* dans une solution sulfurique. Celui qui est déposé sur platine platiné se redissout rapidement et totalement sous l'action d'un courant de l'ordre du milliampère par cm², en une demi-heure environ. De plus, sous l'effet du courant, on ne peut pas déposer le protactinium sur une anode de platine platiné.

Par contre, le passage d'un courant anodique augmente le dépôt de protactinium sur une anode de bioxyde de plomb, que celui-ci soit formé sur une feuille de plomb ou sur une lame de platine platiné. Nous avons retrouvé pour des concentrations 10^{-11}M des résultats analogues à ceux qui ont été indiqués précédemment pour des solutions 4.10^{-6}M.

Nous avons en particulier obtenu la montée brusque de la courbe représentant la quantité déposée en fonction du potentiel de l'anode, mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturée (fig. 1).

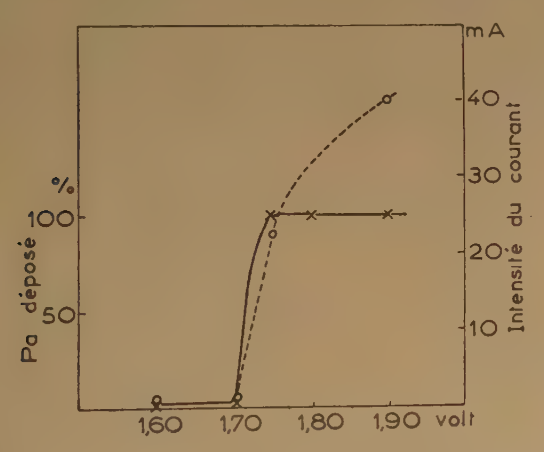


Fig. 1. — Dépôt anodique sur PbO_2.
——— Quantité déposée.
...... Intensité du courant.

Elle correspond à une augmentation appréciable de l'intensité du courant et comme il a été déjà signalé (1) elle n'exprime pas l'existence d'un potentiel critique bien défini, comme c'est généralement le cas pour d'autres dépôts cathodiques ou anodiques, obtenus en solution extrêmement diluée.

Influence de la concentration initiale.

a) *Dépôt spontané :*

Les résultats précédents se rapportent à des solutions 10^{-11} M en ^{233}Pa. Les essais sur des solutions 10^{-7}M en ^{231}Pa ont montré qu'à cette concentration on n'obtenait pas sur platine platiné de dépôt spontané mesurable. En solution 10^{-9}M, 3 % de protactinium seulement se déposait sur l'anode.

Pour des concentrations de ^{233}Pa allant de 10^{-11} à 3.10^{-10} M nous avons mesuré la quantité déposée spontanément à l'équilibre. Celui-ci n'était atteint qu'après un temps très long, une centaine d'heures environ. La figure 2 donnant la variation de la quantité

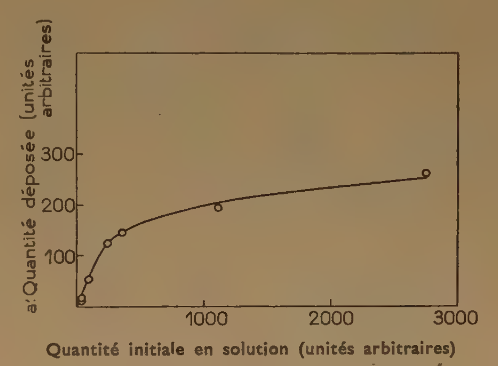


Fig. 2. — Dépôt spontané sur platine platiné.

déposée (a') en fonction de la quantité initialement en solution (a), montre bien que le dépôt est limité. Cette limite est de l'ordre de 5.10^{-9} mg/cm².

La quantité déposée spontanément à l'équilibre sur PbO_2 est également limitée. Pour une concentration initiale de 10^{-4}M le dépôt spontané est $1,3.10^{-2}$ mg/cm², et n'augmente plus quand on le remet dans une nouvelle solution de protactinium.

Il a été établi ([4], [5], [6], [7]) que la répartition à l'équilibre d'un radioélément en solution extrêmement diluée entre celle-ci et une surface métallique correspondait, dans de nombreux cas d'électrolyse ou de dépôt spontané, à une ou deux isothermes de Freundlich (avec un exposant $1/n < 1$ pour les très fortes dilutions et un autre $1/n > 1$ pour les solutions relativement concentrées). Il était intéressant d'examiner cette répartition dans notre cas. On a tracé pour cela (fig. 3, courbe A) le logarithme de la quantité a' déposée spontanément à l'équilibre sur platine platiné en fonction du logarithme de la quantité restant en solution $a - a'$. Si l'isotherme de Freundlich était vérifiée, on aurait alors une droite. La courbe A montre

que ce n'est pas le cas. La courbe B de la même figure qui donne $\frac{a-a'}{a'}$ en fonction de $a-a'$ montre clairement que l'isotherme de LANGMUIR n'est pas applicable ici, non plus. Par contre, si on trace la variation de a' avec $\log(a-a')$ (courbe C), on obtient une droite, ce qui correspond à l'isotherme de TEMKINE [8] :

$$a' = k \log b\, a,$$

où k et b sont des constantes. Les diverses isothermes correspondent à des différents états énergétiques de la surface du métal. Nos résultats joints aux précédents montrent que la nature de cette hétérogénéité énergétique peut varier d'un cas à l'autre et dépend de la nature du système étudié [9].

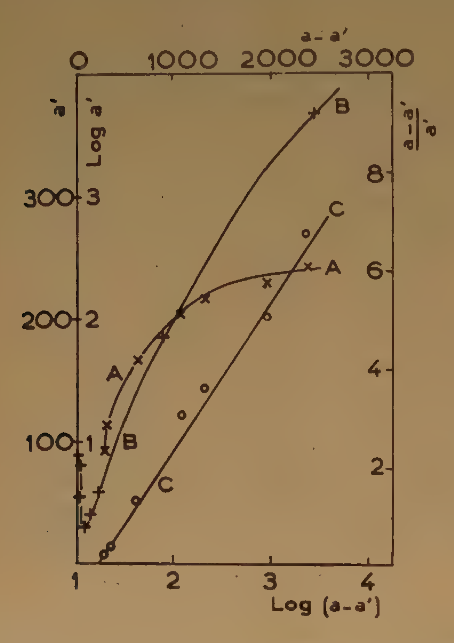


Fig. 3. — Isothermes du dépôt spontané sur le platine platiné

b) *Dépôt anodique sur bioxyde de plomb :*

Il existe également une limite pour les dépôts formés sur bioxyde de plomb par passage du courant. En électrolysant une solution sulfurique 10^{-4}M en protactinium pendant 15 h avec une anode de plomb préalablement oxydée et maintenue ensuite à 1,8 volt par rapport à l'électrode au calomel saturée, nous avons obtenu à l'équilibre un dépôt maximum égal à $1{,}25.10^{-2}$ mg/cm².

La quantité limite déposable sur bioxyde de plomb semble donc de l'ordre de $1{,}3.10^{-2}$ mg/cm², que le dépôt soit spontané ou provoqué par le courant.

Discussion.

De l'ensemble des expériences qui viennent d'être décrites, nous allons d'abord retenir les résultats suivants qui nous aideront à comprendre la nature du dépôt :

1) Le dépôt se forme sous l'action soit de l'oxygène adsorbé sur PbO_2 et mieux sur platine platiné, soit du courant électrique sur PbO_2, mais non sur platine platiné.

2) La quantité déposée est toujours limitée et ne semble pas excéder 2.10^{-11} millimole/cm² (aire géométrique) de platine platiné et 3.10^{-4} millimole sur 10 mg de PbO_2.

3) Le comportement chimique du dépôt diffère apparemment, sur certains points, de celui du peroxyde « chimique » de protactinium qu'on prépare par action de l'eau oxygénée : ce dernier réactif dissout le dépôt ou tout au moins l'enlève du support, tandis que le peroxyde chimique précipite. De même la soude précipite celui-ci mais dissout le dépôt anodique.

Ces faits indiquent clairement que le dépôt est formé par un composé d'adsorption lié chimiquement au support par l'intermédiaire de l'oxygène. Ceci explique la limitation des quantités déposées par la saturation de la surface disponible et l'influence du support.

La dissolution par H_2O_2 serait alors due soit à une double décomposition entre le composé peroxydé et l'eau oxygénée, soit, indirectement, aux produits intermédiaires de décomposition de celle-ci au contact du support. On peut admettre par exemple l'intervention des radicaux libres OH qui, selon WEISS [10], sont les intermédiaires de la décomposition catalytique de l'eau oxygénée par les métaux :

$$\begin{aligned} H_2O_2 + M &\rightarrow OH + OH^- + M^+ \\ H_2O_2 + OH^- &\rightarrow HO_2^- + H_2O \\ HO_2^- + M^+ &\rightarrow HO_2 + M \\ HO_2 + M &\rightarrow HO_2^- + M^+ \end{aligned}$$

L'hypothèse de la réduction des peroxydes anodiques par les radicaux OH a été déjà exprimée [2] en vue d'expliquer la non-formation de H_2O_2 aux anodes. Elle a été ensuite étendue à la réduction de composés à potentiel élevé par le rayonnement ionisant [11]. Elle pourrait expliquer aussi la dissolution du dépôt spontané sur platine platiné sous l'action du métal, lorsque ce métal fonctionne comme anode, puisqu'il est probable que les radicaux OH soient le produit primaire de la décharge des ions OH^-. Il n'est pas clair alors, pourquoi le courant non seulement ne provoque pas une dissolution du dépôt sur PbO_2, mais favorise même sa formation. On peut cependant supposer qu'on se trouve dans ce cas en présence de deux processus de compétition : formation du composé peroxydé par l'oxygène actif et réduction

plus lente par les radicaux OH. Le produit de la réduction serait l'oxyde normal de Pa^{V}, qui resterait inclus ou adsorbé dans la masse de PbO_2. La fixation de petites quantités du premier oxyde serait facilitée par le fait que les rayons ioniques des deux éléments ont des valeurs très voisines (0,90 Å pour Pa^{5+} et 0,84 Å pour Pb^{4+}) et par le manque de relations stoechiométriques rigoureuses dans les deux oxydes. En effet, il a été montré que la formule exacte de l'oxyde de protactinium est Pa_4O_9 [12] et, pour le bioxyde de plomb, on admet la composition $PbO_{1,95}$ [13].

Cette étude permet enfin de mettre en évidence le fait intéressant que les propriétés d'un système hétérogène dont un au moins des constituants est présent en quantité impondérable ne sont pas nécessairement les mêmes que celles observées à l'échelle macroscopique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 66.
(2) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 181.
(3) F. Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
(4) J. Danon et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 123.
(5) O. Erbacher. — *Z. Phys. Chem.*, 1933, A **163**, 215, 1938, **182**, 243.
(6) A. Coche, J. Danon et M. El Guebely. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 363.
(7) C. Ferradini. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 71.
(8) M. I. Temkine. — *J. Chim. Phys. URSS.*, 1941, **15**, 296.
(9) M. Haïssinsky. — *Experientia*, 1952, **8**, 125.
(10) J. Weiss. — *Trans. Far. Soc.*, 1935, **31**, 1547.
(11) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *C. R.*, 1950, **230**, 1156.
(12) W. H. Zachariasen et A. Plettinger, 1950, ANL-4515.
(13) R. G. Myers. — *Analyt. Chem.*, 1948, **20**, 7, 658.

N° 79. — TANNAGE DE LA GÉLATINE PAR L'ALDEHYDE FORMIQUE

par Jacques POURADIER et Henri CHATEAU

[*Communication des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé* N° 1791 V.]

(*Manuscrit reçu le* 25.4.56)

SOMMAIRE

L'évolution d'une solution de gélatine additionnée de formol dépend des conditions expérimentales :

a) Si la solution de gélatine est diluée ($c \leqslant 20$ g/l) ou si la quantité de formol introduit est faible, il y a variation de viscosité mais il ne se forme jamais de gel.

b) Pour des solutions de gélatine plus concentrées, lorsque la quantité de formol ajouté excède une certaine valeur limite, il se forme des gels tannés infusibles.

Lorsque la durée de réaction est suffisamment longue, le seuil de concentration en formol dans la solution de gélatine au-dessous duquel il est impossible d'obtenir un gel tanné dépend de la nature et de la concentration de la gélatine en solution. Cette limite inférieure de la concentration en formol est, dans un intervalle étendu, indépendante du pH.

On montre que la quantité de formol nécessaire pour transformer une solution de gélatine en un gel tanné est d'autant plus petite que la solution de gélatine est plus concentrée.

Le mécanisme de la réaction est discuté, et on essaie d'interpréter les résultats en tenant compte des ponts intermoléculaires et intramoléculaires formés.

INTRODUCTION

L'addition progressive d'aldéhyde formique à une solution de gélatine en augmente d'abord la viscosité, puis la transforme en un gel. Ce gel, au contraire de ceux formés par refroidissement d'une solution de gélatine non tannée, est infusible même à température élevée. Il est insoluble dans un excès d'eau.

Dans le présent travail nous avons étudié les facteurs qui conditionnent la gélification d'une solution de gélatine par addition d'aldéhyde formique. Nous avons en particulier cherché à préciser les conditions qui correspondent au début de la formation du gel.

Le problème général de la formation de gels à partir de solutions de hauts polymères a été étudié par plusieurs auteurs (1,3). Ils ont montré que le passage de la phase solution liquide à la phase gel est dû à la formation de ponts entre les macromolécules dissoutes. Ces ponts peuvent résulter soit de forces de liaison primaire, soit de forces de liaison secondaire.

L'existence de ces ponts dans le cas du tannage des protéines en solution par le formol a été prouvée par les mesures osmotiques de H. Fraenkel — Conrat et D. K. Mecham (4). Des études sur le tannage d'albumines et de globulines par l'acide tannique (5), de la gélatine par les sels de chrome (6) ont également montré que le tannage est accompagné d'une augmentation de la masse moléculaire apparente de la protéine en solution. Cette augmentation est due aux liaisons formées par l'agent tannant.

La formation de ponts lors du tannage du collagène est plus difficile à mettre en évidence en raison de l'insolubilité de cette protéine. Cependant K. H. Gustavson étudiant le comportement du collagène tanné dans des conditions très diverses a pu montrer que le tannage résulte de la formation de ponts entre les molécules du collagène (voir par exemple [7,8]).

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE OPÉRATOIRE

On a déterminé, pour des conditions expérimentales aussi variées que possible, la quantité de formol et la durée de réaction nécessaires à la formation d'un gel. Les mesures sont aisées car le passage de la phase liquide à la phase gel est brusque et il est facile de déterminer avec précision le moment où la transformation a lieu et où il y a apparition d'une rigidité (9).

Il est bien connu que le pH a une influence considérable sur le tannage du collagène et de la gélatine par l'aldéhyde formique. Or la réaction du formol sur une protéine libère des ions hydrogène et abaisse le pH de la solution. Cette baisse de pH est d'autant plus forte que le milieu est moins tamponné.

Pour pouvoir interpréter aisément les résultats, il faut que le pH soit maintenu constant pendant toute la durée de la réaction. Ceci peut être obtenu, soit en réajustant régulièrement le pH par addition de

soude, soit en ajoutant à la solution un mélange tampon. Les mesures préliminaires ayant montré que la présence de carbonate ou de phosphate de sodium ne perturbe pas le tannage, la seconde solution, plus simple, fut adoptée.

On a tout d'abord essayé de verser le formol dans la solution de gélatine contenant un mélange tampon dont le pH avait été ajusté à la valeur désirée. Mais ce mode opératoire a dû être abandonné, car au point de chute, la concentration en aldéhyde formique est généralement suffisante pour coaguler la gélatine. Il est ensuite nécessaire d'agiter longtemps pour disperser les agglomérats et il est parfois impossible d'homogénéiser l'ensemble.

Afin d'éviter ces perturbations on a adopté l'ordre suivant d'addition des réactifs. Toutes les solutions étant préalablement amenées à la température des mesures on verse le formol dans la solution isoélectrique (pH $4,8 \pm 0,05$) de gélatine. A ce pH la réaction du formol sur la gélatine est très lente et le tannage est négligeable. On ajoute ensuite rapidement la solution tampon. Ce mode opératoire permet de ne pas avoir de surconcentration en formol lorsque le milieu est suffisamment alcalin pour que la réaction se produise et de ne jamais dépasser, même temporairement, le pH adopté pour l'essai.

Le choix de la température des mesures est important. Si les essais sont effectués à température trop basse, les mesures sont perturbées par la prise en gel thermoréversible de la gélatine et les réactions sont très lentes. Si la température est trop élevée, les phénomènes d'hydrolyse deviennent prépondérants. La comparaison des résultats correspondant à diverses températures a conduit à effectuer les essais à 60° C. Cette température est suffisante pour que les forces d'attraction thermoréversibles n'interviennent pas dans la formation du gel et, aux pH étudiés, l'hydrolyse n'est pas trop rapide.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE

Toutes les solutions sont conservées en thermostat à 60° avant le mélange.

Dans un flacon bouché émeri de 150 cm³ on introduit successivement :

— 90 cm³ d'une solution de gélatine de concentration C;
— *n* cm³ d'une solution titrée de formol;
— (10-*n*) cm³ d'eau distillée.

On plonge le flacon dans le thermostat pendant quelques minutes pour réajuster la température et ajoute ensuite en agitant 20 cm³ d'une solution moléculaire d'un mélange tampon. Suivant les pH des essais trois mélanges ont été employés :

α) Phosphate monopotassique, phosphate disodique (pH 6,0 à 8,2).

β) Bicarbonate de sodium, carbonate de sodium (pH 7,9 à 11,6).

γ) Carbonate de sodium, soude (pH supérieurs à 11,0).

Le recoupement des domaines d'utilisation des trois tampons a permis de vérifier que des sels ajoutés, aux concentrations utilisées, ne modifient pas la cinétique du tannage de la gélatine par l'aldéhyde formique.

Sur un échantillon sans formol on mesure le pH de la solution de gélatine additionnée de tampon.

On suit l'évolution du tannage d'après la variation de viscosité et détermine la durée de réaction nécessaire à la formation d'un gel. L'apparition de la rigidité est décelée suivant la technique décrite par A. ROUSSELOT ([9]).

Les échantillons sont suivis pendant 2 h environ. Il n'est pas intéressant de poursuivre les essais au delà de cette durée, car la dégradation de la gélatine devient importante.

Le pH des solutions qui n'ont pas donné de gel est mesuré. Dans quelques cas on a également mesuré, avant la prise en gel, le pH de solutions susceptibles de donner des gels. A de rares exceptions près, ces pH ne différaient pas de plus de 0,2 unités des pH mesurés au début des mesures. Seuls les résultats correspondant à des essais où le pH n'avait pas évolué ont été retenus.

CARACTÉRISTIQUES DE LA GÉLATINE UTILISÉE

Les mesures ont porté sur une gélatine déminéralisée de peau de veau.

Le point isoélectrique est $4,8 \pm 0,05$.

La masse moléculaire moyenne numérique est de l'ordre de 65.000.

EXPRESSION DES CONCENTRATIONS

Les concentrations des solutions de gélatine sont exprimées en poids de gélatine sèche par litre (séchage 24 h dans une étuve à 105°). La concentration du formol dans la solution de gélatine tannée est exprimée en molécules de formol par litre de solution.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

On a étudié l'influence de la quantité de formol ajouté, du pH et de la concentration de la solution de gélatine.

a) Quantité de formol.

Pour une concentration en gélatine et pour un pH donnés le comportement de la solution dépend de la quantité de formol ajouté :

α) Si la quantité de formol ajouté est faible, la viscosité de la solution de gélatine augmente lentement, passe par un maximum puis décroît en raison de l'hydrolyse. Il ne se forme jamais de gel, même si l'on attend très longtemps.

β) Le comportement de la solution est très différent si la quantité de formol ajouté excède une certaine valeur limite. Dans ce cas la viscosité de la solution augmente pendant une durée dépendant des conditions opératoires, puis brusquement il se forme un gel dont la rigidité croît en fonction du temps de réaction. L'apparition de la rigidité est très nette et il est possible de préciser à quelques secondes près la durée de réaction nécessaire, même si celle-ci excède une heure.

Toutes choses égales par ailleurs la durée s'écoulant entre le mélange des réactifs et la prise en gel décroît avec la quantité de formol ajouté. Quelques

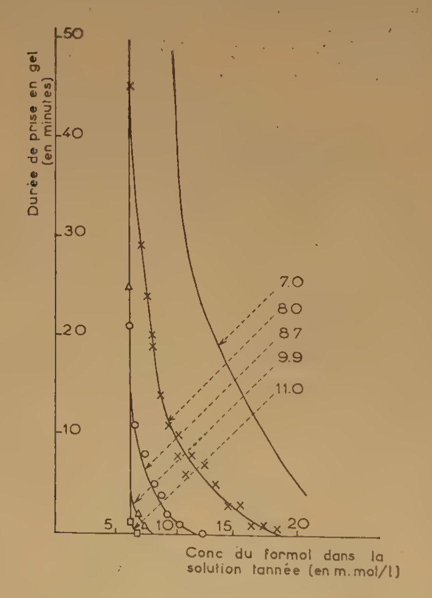


Fig. 1.

résultats sont reportés sur les figures 1 et 2. Toutes les courbes de la figure 1 ont été obtenues en étudiant des solutions de même concentration en gélatine (133 g/l) et de pH différents, les valeurs des pH sont indiquées en regard des courbes. Les courbes de la figure 2 correspondent à des solutions de même pH (9,7 ± 0,1) mais de concentrations différentes.

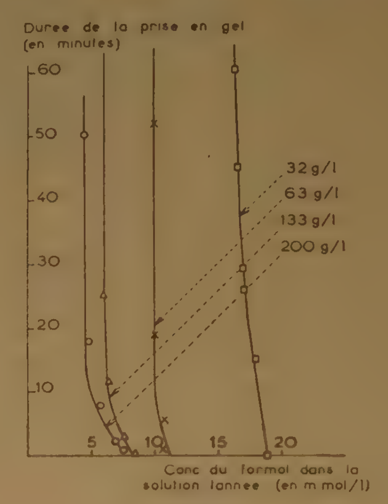


Fig. 2.

L'allure générale de toutes ces courbes est la même, en particulier elles tendent toujours, pour les faibles concentrations en formol, vers une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées.

L'existence d'une asymptote verticale montre que, dans des conditions opératoires données, il existe un seuil de concentration en formol, au-dessous duquel il est impossible d'avoir un gel par tannage, même après des durées de réaction très longues. Ce seuil est la quantité minimum de formol qu'il faut introduire dans une solution de gélatine pour la transformer en un gel tanné.

b) pH.

La cinétique du tannage varie considérablement avec le pH de la solution, la vitesse de réaction étant d'autant plus grande que le pH est plus élevé.

La position des courbes reliant la durée de prise en gel à la concentration du formol dans la solution de gélatine tannée dépend du pH (cf. fig. 1). Cependant il est important de noter que pour une concentration fixe en gélatine, dans un intervalle étendu de pH, toutes les courbes ont la même asymptote.

Par exemple pour la concentration de 133 g/l en gélatine, entre pH 8,0 et 11,0 toutes les courbes ont pour asymptote la parallèle à l'axe des ordonnées d'équation $c = 6.10^{-3}$. En outre, d'après son allure, il est probable que la courbe obtenue à pH = 7,0

tend vers la même asymptote, mais cette limite ne doit être atteinte qu'après des durées de réaction très longues.

L'existence d'une asymptote verticale commune à toutes les courbes correspondant à des pH élevés prouve que, pour des durées de réaction suffisamment longues, le seuil de concentration en formol au-dessous duquel il est impossible d'obtenir un gel tanné infusible ne dépend que de la nature et de la concentration de la gélatine en solution. Cette limite inférieure de la concentration en formol est, dans un intervalle étendu, indépendante du pH.

Il est rare que l'on prolonge le tannage jusqu'à ce que le système ait atteint son état d'équilibre et, en pratique, on est conduit à considérer des durées de réaction fixes. Les courbes de la figure 3 représentent la variation, en fonction du pH, de la concentration minimum en formaldéhyde nécessaire pour transformer une solution de gélatine à 133 g/l en un gel tanné. Chaque courbe correspond à la durée de réaction indiquée en regard.

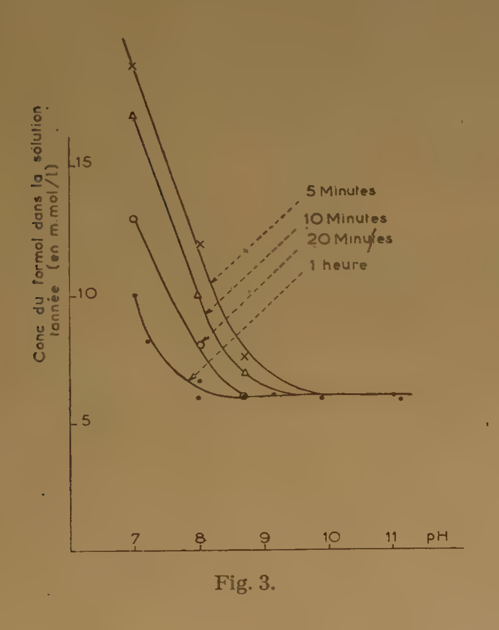


Fig. 3.

La portion horizontale de la courbe est d'autant plus importante que la durée de réaction est plus longue.

c) Concentration de la solution de gélatine.

Les mesures ont porté sur des solutions de gélatine de concentrations comprises entre 10 et 200 g/l. Il est difficile de dépasser cette dernière valeur, car les solutions sont très visqueuses (même à 60° C) et l'apparition de la rigidité n'est pas nette.

Lorsque la solution de gélatine est diluée (10 à 20 g/l) l'addition de formol provoque une variation de la viscosité, mais n'entraîne pas la gélification de la solution. Ce comportement des solutions diluées a déjà été signalé par A. S. Stipitalnin et Coll. ([10]).

L'introduction de formol dans une solution plus concentrée de gélatine (30 à 200 g/l) produit un accroissement de la viscosité, puis la formation d'un gel infusible.

Sur la figure 4 on a reporté, en fonction du pH, la concentration minimum du formol dans une solution de gélatine nécessaire pour obtenir un gel tanné après une heure de réaction. Chaque courbe correspond à la concentration de la solution de gélatine indiquée en regard.

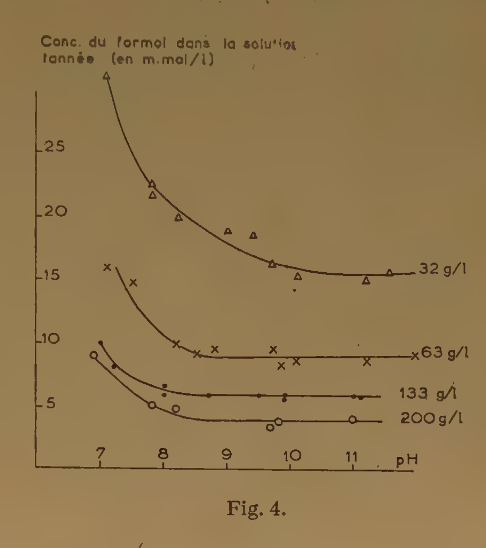


Fig. 4.

Ces courbes peuvent être assimilées à des horizontales dans un domaine de pH d'autant plus étendu que la concentration de la solution de gélatine est plus élevée. La concentration en formol correspondant à l'horizontale est d'après ce qui a été montré précédemment, la valeur limite que l'on obtient dans un grand intervalle de pH lorsque la durée de réaction augmente. Le déplacement vers les pH acides du début de la portion horizontale lorsque la concentration de la solution de gélatine augmente, montre que l'état d'équilibre est plus rapidement atteint avec les solutions concentrées. Autrement dit, pour un pH donné, la vitesse de la réaction croît avec la concentration de la solution de gélatine.

Pour une durée donnée de réaction, la quantité de formol nécessaire pour transformer une solution de gélatine en un gel tanné diminue lorsque la concentration de la solution augmente (cf. par exemple les fig. 2 et 4). Le résultat est encore valable lorsque la durée de réaction est suffisante pour que l'état d'équilibre soit établi.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Les travaux de G. Stainsby [11] ont montré, qu'au-dessus du pH isoionique, la viscosité réduite d'une solution de gélatine est indépendante du pH si la solution renferme une quantité suffisante de sels minéraux. La viscosité réduite étant reliée à la forme des macromolécules en solution on peut admettre, qu'en présence de sels, la forme des molécules de gélatine en solution ne change pas (ou peu) lorsque le pH varie entre 7 et 12.

Les mesures qui font l'objet de ce mémoire ayant été effectuées sur des solutions de gélatine contenant des sels minéraux (mélange tampon M/6), la forme moyenne des molécules de gélatine a dû être la même à tous les pH étudiés. Cette constance de la forme moyenne des molécules de gélatine est en accord avec le fait que, lorsque l'état d'équilibre est atteint, les résultats sont indépendants du pH. En particulier, on comprend que la limite de concentration en formaldéhyde, au-dessous de laquelle il n'y a pas formation de gel tanné infusible, soit dans un intervalle étendu indépendante du pH.

Les résultats à l'équilibre sont indépendants du pH, mais la cinétique de formation du gel dépend du pH. La vitesse de réaction est d'autant plus grande que le pH est plus élevé. Cette influence du pH sur la cinétique paraît indiquer que l'état d'ionisation des groupes de la gélatine réagissant sur le formol varie dans l'intervalle de pH considéré. De tous les groupes de la gélatine susceptibles de fixer l'aldéhyde formique, seul le groupement ε-amino de la lysine a un pK qui corresponde (pK = 11). Il paraît donc probable que la vitesse de tannage de la gélatine par le formol est conditionnée par la réaction de cet aldéhyde sur les groupes ε-amino de la lysine et que la participation du groupement guanidyl de l'arginine dont le pK est supérieur à 14 est petite. Ce résultat est en accord avec les conclusions de K. H. Gustavson [7] qui a montré que la stabilisation et le tannage du collagène par le formol dépend principalement des groupes ε-aminés de la lysine.

L'étude de l'influence de la concentration de la solution de gélatine a montré que la quantité de formol nécessaire pour transformer une solution de gélatine en un gel tanné est d'autant plus petite que la solution de gélatine est plus concentrée. Le taux de fixation de l'aldéhyde formique par la gélatine dépend du pH de la solution et de la quantité de formol ajouté. Dans les conditions opératoires adoptées la fixation est presque complète et pratiquement on peut considérer que tout le formol ajouté a réagi sur la gélatine. Dans ces conditions, pour diverses concentrations de la solution de gélatine, il est possible de calculer le nombre de molécules de formol fixées par une molécule de gélatine au point de gel.

Les résultats sont indiqués dans le tableau.

Concentration de la solution de gélatine en g/l.	Nb. de molécules de formol fixées par une molécule de gélatine au point de gel
—	—
32	30,5
63	9,3
133	2,9
200	1,3

Les études théoriques sur la formation de gels à partir de solutions de hauts polymères ont permis de déterminer le nombre de ponts intermoléculaires efficaces correspondant aux divers stades de la gélification. W. H. Sotckmayer [2] a établi une relation entre le nombre de ponts intermoléculaires nécessaires pour avoir un début de gélification, la concentration C du polymère en solution et sa masse moléculaire moyenne pondérale :

$$M_{Cl} = \frac{C}{2M_w}$$

où m_{Cl} est la concentration des liaisons intermoléculaires au point de gel.

(C est exprimé en grammes par litres et m_{Cl} en molécules par litre).

D'après cette équation au point de gel il y a une liaison intermoléculaire efficace pour deux molécules de masse M_w. La masse moléculaire moyenne pondérale de la gélatine est approximativement double de la masse moléculaire moyenne numérique. Par conséquent au point de gel il doit y avoir 0,25 liaison intermoléculaire efficace par molécule de gélatine et ceci quelle que soit la concentration de la solution de gélatine.

La quantité de formol fixée par la gélatine au point de gel est nettement supérieure à cette valeur théorique.

Le formol peut réagir sur des groupes appartenant à deux molécules différentes et les lier en constituant un pont intermoléculaire. Il peut également se fixer sur deux groupes de la même molécule de gélatine et former un pont intramoléculaire. Les liaisons de ce type n'augmentent pas la cohésion du système. La probabilité pour qu'une molécule de formol réagisse sur deux molécules différentes de gélatine est d'autant plus grande que la solution de gélatine est plus concentrée. Le rapport liaisons intermoléculaires/liaisons intramoléculaires doit donc croître avec la concentration de la solution de gélatine. Autrement dit, la proportion du formol consommé par les liaisons intramoléculaires doit diminuer lorsque la concentration de la solution de gélatine augmente.

Cependant même lorsque la solution de gélatine

est concentrée, la majeure partie du formol constitue des ponts intramoléculaires. Par exemple lorsque la solution contient 200 g de gélatine au litre il faut ajouter 1,3 molécule de formaldéhyde par molécule de gélatine pour transformer la solution en un gel, alors qu'il doit y avoir 0,25 liaison intermoléculaire efficace par molécule de gélatine. Donc dans les conditions où le rendement est le meilleur, à peine un cinquième du formol constitue des ponts intermoléculaires.

La proportion élevée des ponts intramoléculaires s'explique si l'on considère l'état de pelotonnement des molécules de gélatine dans les conditions expérimentales. Il a été montré ([11−13]) que la présence de sels dans une solution de gélatine réduit les forces d'interaction entre groupes ionisables. Aux pH élevés, où ces forces sont principalement des répulsions l'addition de sels minéraux provoque une diminution des répulsions et la molécule de gélatine tend à se pelotonner. Par suite, en présence de sels, la gélatine est dans un état de pelotonnement voisin de celui qui correspond au pH isoionique. Cette conclusion est en accord avec les résultats récents de G. L. Beyer ([14]). Les molécules de gélatine constituant des pelotes assez serrées, il est logique que le formol réunisse principalement des groupes appartenant à la même molécule de gélatine.

La proportion des ponts intermoléculaires est d'autant plus faible que la solution de gélatine est plus diluée. En dessous d'une certaine concentration en gélatine le nombre de ponts intermoléculaires formés, lorsque tous les groupes réactifs de la gélatine sont saturés, est insuffisant pour donner une rigidité à la solution. C'est ce qui explique qu'il fut impossible d'obtenir des gels tannés infusibles avec les solutions contenant 20 g ou moins de gélatine par litre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. J. Flory. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3083.
(2) W. H. Stockmayer. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 45; 1944, **12**, 125.
(3) A. Charlesby. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **222 A**, 542.
(4) H. Fraenkel. — Conrat et D. K. Mecham. — *J. Biol. Chem.* 1949, **177**, 477.
(5) C. E. Danielsson. — *Svensk Kem. Tidskr.*, 1948, **60**, 142.
(6) J. Pouradier, J. Roman, A. M. Venet, H. Chateau et A. Accary. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 928.
(7) K. H. Gustavson. — *Advances in Protein Chemistry* 1949, **5**, 353. *Academic Press Inc.*, New-York N.Y.
(8) K. H. Gustavson. — *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 1953, **48**, 559.
(9) A. Rousselot. — *Sc. Indust. phot.*, 1938, [2], **9**, 161
(10) A. S. Stipitalnin, E. A. Emelyanova et S. F. Faerman. — *J. Appl. Chem. U. R. S. S.*, 1940, **13**, 1642.
(11) G. Stainsby. — *Nature*, 1952, **169**, 662.
(12) M. Abribat, J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Polymer. Sc.*, 1949, **4**, 523.
(13) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 11.
(14) G. L. Beyer. — A paraître.

N° 80. — ÉTUDE DE LA FLOCULATION D'UN SOL PAR UN ÉLECTROLYTE HYDROLYSÉ

par Mme G. Watelle

[*Laboratoire de Physique. Faculté des Sciences, Dijon.*]

(*Manuscrit reçu le* 25.3.56.)

SOMMAIRE

L'étude de la floculation d'un hydrosol négatif d'AgCl, à l'état naissant, par une solution d'acétate de cuivre, révèle l'existence de deux zones d'instabilité.

L'hypothèse attribuant ce phénomène à la présence d'un produit d'hydrolyse colloïdale, $Cu(OH)_2$, dans l'électrolyte est vérifiée :

1) en déterminant la quantité d'hydroxyde présent dans l'acétate de cuivre en fonction de l'activité de l'ion cuivre (étude de l'hydrolyse et de la dissociation partielle de la solution) ;

2) en comparant cette valeur à la concentration de ce même hydroxyde existant dans les mélanges $Cu(NO_3)_2$ + NaOH et $CuSO_4$ + NaOH lorsque ces mélanges ajoutés au sol provoquent un phénomène identique à celui étudié.

Un essai d'interprétation du mécanisme de la floculation complète cette étude.

I. — PRÉSENTATION DU PHÉNOMÈNE

A. Description et méthode d'étude.

L'étude de la floculation d'un sol provoquée par des ions tri- ou tétravalents a permis de remarquer dans quelques cas une évolution irrégulière du colloïde lorsqu'on fait agir sur lui des concentrations croissantes d'électrolyte.

Cette évolution se traduit par l'existence de deux zones d'instabilité dont la première est très étroite, et qui sont séparées par une zone où l'électrolyte est sans effet sur l'évolution du sol. Nous avons observé un phénomène analogue avec un ion bivalent (Cu^{++}) en étudiant la floculation d'un hydrosol négatif de AgCl à l'état naissant par une solution d'acétate de cuivre (1).

Nous allons exposer la méthode expérimentale employée et décrire le phénomène observé.

Les solutions d'acétate de cuivre de diverses molalités sont obtenues à partir d'une solution dosée par iodométrie.

Le mélange sol + électrolyte est réalisé en ajoutant rapidement à 10 cm³ d'une solution $AgNO_3$ (0,003m/l), 10cm³ d'une solution de KCl (0,006 m/l) additionnée d'un égal volume de la solution cuivrique de titre voulu.

On mesure à divers instants la densité optique du mélange à l'aide d'un photocolorimètre Bonnet-Maury utilisé avec le filtre Wratten n° 12 (λ moyen = 0,460 μ).

La méthode de détermination (2) de la valeur caractéristique de floculation consiste à relever, à un instant donné les pentes P des courbes qui représentent l'opacité du sol en fonction de la concentration m de l'électrolyte coagulateur. La concentration correspondant au maximum de la courbe $P = f(m)$ est retenue comme valeur caractéristique de floculation.

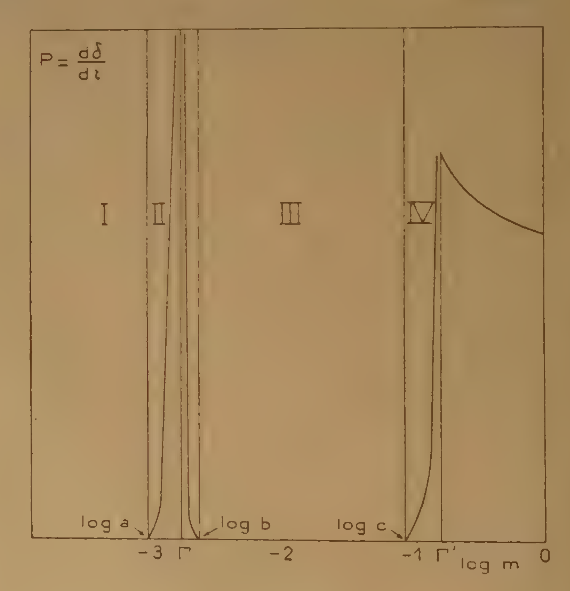


Fig. 1. — Courbe des vitesses de floculation $P = \frac{d\delta}{dt}$ du sol d'AgCl en fonction des molalités m de l'acétate de cuivre.

Comme le montre la figure 1, cette courbe présente, pour le mélange étudié, deux maxima auxquels cor-

respondent deux valeurs caractéristiques de floculation : 0,0015 et 0,155 m/l.

Dans la zone I on ne constate aucune influence de l'électrolyte. La zone II, première zone d'instabilité, est caractérisée par une bande très étroite comprise entre les concentrations $a = 0{,}0008$ et $b = 0{,}002$ m/l. Dans ce domaine, l'opacité du mélange croît rapidement et la floculation a lieu en quelques minutes. Au delà de la première valeur caractéristique de floculation (0,0015 m/l) l'évolution du sol est de plus en plus lente et se traduit par une diminution de la pente des courbes d'opacité. La vitesse d'évolution devient nulle dans la zone III. Dans cette zone la densité optique du mélange a une valeur plus grande que celle du sol de AgCl, cette valeur, comme l'indique la courbe de la figure II est d'ailleurs variable avec la quantité de $CuAc_2$ ajoutée.

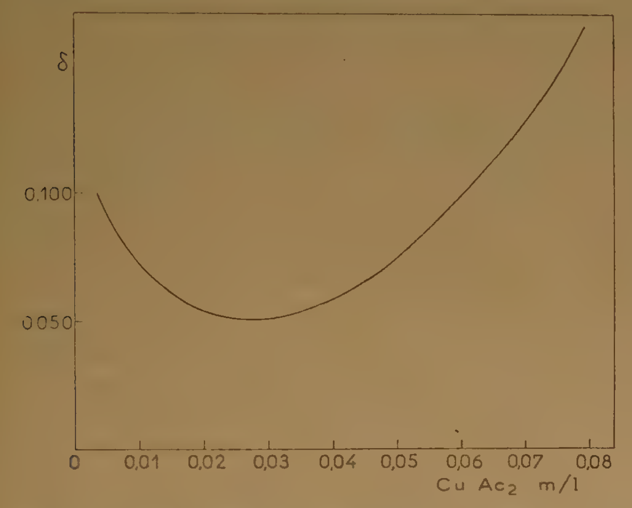


Fig. 2. — Densité optique du mélange AgCl colloïdal + $CuAc_2$ dans la seconde zone de stabilité (zone III). La densité optique du sol d'AgCl seul dans les mêmes conditions (cuve 0,5 cm, filtre W N° 12) est $\delta = 0{,}010$.

L'action d'une solution d'acétate de cuivre sur l'hydrosol de chlorure d'argent permet donc de constater deux anomalies :

1° La présence de deux zones d'instabilité séparées par un vaste domaine dans lequel le sol formé (qui n'est vraisemblablement plus le colloïde original) reste stable.

2° La première valeur caractéristique de floculation de l'acétate de cuivre (0,0015 m/l) est très inférieure à celle relative à un électrolyte complètement dissocié contenant le même agent floculant Cu^{++} Pour $Cu(NO_3)_2$ cette valeur est 0,00275 m/l).

Cette dissemblance est plus accusée encore si l'on exprime ces valeurs en activité de l'ion coagulant : 0,000695 m/l (act. Cu^{++} dans $CuAc_2$) et 0,00176 m/l [act. Cu^{++} dans $Cu(NO_3)_2$].

Le tableau I montre que ce dernier électrolyte tient une place normale dans la série des bivalents.

TABLEAU I

Valeurs caractéristiques de floculation des nitrates pour un hydrosol de AgCl à 0,001 m/l.

$Cu(NO_3)_2$	0,00275 m/l	HNO_3	0,0324 m/l
$Ba(NO_3)_2$	0,00295 —	KNO_3	0,0350 —
$Zn(NO_3)_2$	0,00300 —	$NaNO_3$	0,0380 —
$Sr(NO_3)_2$	0.00306 —	$LiNO_3$	0,0418 —
$Ca(NO_3)_2$	0,00316 —		

B. Historique du phénomène de double floculation.

L'observation expérimentale de deux zones d'instabilité relatives à un sol donné n'est pas nouvelle et a donné lieu à de nombreux travaux. Les circonstances pour lesquelles le phénomène est signalé suggère la classification suivante :

1° Le phénomène est produit par addition à un sol, d'ions susceptibles de déterminer son potentiel de surface.

C'est le cas du changement de signe des proteïnes par les ions H^+ et OH^- des halogénures d'Ag négatifs par l'addition de $AgNO_3$ ou d'un sol positif d'hydroxyde ferrique par la soude. La surface de la micelle colloïdale passe, dans chaque cas, par son zéro de charge.

2° Par addition de certains ions organiques de signe contraire à celui du sol et très fortement adsorbables [3,4].

3° Par addition d'ions minéraux et en particulier d'ions tri ou tétravalents. Ces ions sont également de signe contraire à ceux déterminant le potentiel de surface du sol.

Le phénomène, plus complexe ici que dans les cas précédents, fut observé fréquemment et notamment sur des sols concentrés de sulfure d'arsenic par Kruyt et Adriani [5], Freundlich et Buchler [6]; sur des sols d'iodure d'argent par J. Gillis et J. Eckhout [7], Bosch et Haemers [8], Kruyt et Troelstra [4]; sur des sols d'or par Kruyt et Adriani [5], Horsting et Loostes.

Dans ce dernier cas le phénomène prend toujours naissance lorsque la floculation du sol est provoquée par un sel hydrolysable. Freundlich [11] semble avoir été l'un des premiers à le remarquer. Mais à cette époque le manque de connaissances relatives au potentiel de surface n'a pas permis une interprétation plus précise des faits. Depuis, l'étude du signe des ions provoquant la floculation [13] et surtout l'électrophorèse du sol [12] ont permis d'établir que les deux zones d'instabilité étaient liées à un change-

ment du signe des micelles; on a attribué ce changement à la présence de produits d'hydrolyse (de nature colloïdale et de signe contraire au sol expérimenté) existant au sein de l'électrolyte coagulateur.

La présence de deux zones d'instabilité a été observée lorsque l'ion coagulant est tri ou tétravalent (Al^{+++}, Th^{++++}).

Nous avons décrit un phénomène analogue lorsque l'ion floculant est bivalent (Cu^{++}); cet ion provenant d'un sel partiellement dissocié en solution aqueuse et hydrolysé : l'acétate de cuivre.

Il semble *a priori* que le produit d'hydrolyse, $Cu(OH)_2$ existant à l'état colloïdal dans cette solution doit être considéré comme le principal responsable du phénomène. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons *déterminé* la quantité d'hydroxyde présent dans l'acétate de cuivre en fonction du p_{cu}. Nous avons ensuite *comparé* cette valeur à la concentration de ce même hydroxyde existant dans les mélanges $Cu(NO_3)_2 + NaOH$ et $CuSO_4 + NaOH$ lorsque ces mélanges, ajoutés au sol de AgCl provoquent un phénomène identique à celui observé avec l'acétate de cuivre. Les concentrations des agents floculants $CuAc_2$, $Cu(NO_3)_2$ et $CuSO_4$ sont choisies de telle sorte que l'activité de l'ion Cu^{++} soit la même dans les trois cas.

Pour ce faire, il est d'abord essentiel de *préciser les caractères physico-chimiques de l'acétate de cuivre en solution aqueuse.*

II. — ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE SOLUTION D'ACÉTATE DE CUIVRE

A. Dissociation ionique de l'acétate de cuivre en solution aqueuse.

Une méthode d'absorption optique nous a permis de déterminer la dissociation ionique de l'acétate de cuivre.

Les mesures de densité optique δ faites à 20° au voisinage d'une longueur d'onde moyenne de 0,67 μ nous conduisent au tracé de la courbe des coefficients d'extinction molaires $E = \delta/mx$ (x étant l'épaisseur de la cuve) en fonction de la molalité m de la solution. Les deux pentes nettement distinctes de cette courbe (fig. 3) nous obligent à envisager la dissociation en deux échelons, avec les coefficients d'ionisation α et β.

$$\begin{array}{llll} CuAc_2 & \rightleftharpoons & CuAc^+ + & Ac^- \\ 1-\alpha & & \alpha & \alpha \\ CuAc^+ & \rightleftharpoons & Cu^{++} + & Ac^- \\ \alpha(1-\beta) & & \alpha\beta & \alpha\beta \end{array} \qquad (1)$$

A l'équilibre, nous avons donc $m(1-\alpha)$ moles d'acétate de cuivre non dissociées, $m\alpha(1+\beta)$ions Ac^-, $m\alpha(1-\beta)$ions $CuAc^+$ et $m\alpha\beta$ ions Cu^{++}.

On a donc tout le long de la courbe expérimentale l'égalité

$$E = (1-\alpha)\varepsilon + \alpha(1-\beta)\varepsilon^+ + \alpha\beta\varepsilon^{++}. \qquad (2)$$

Le premier problème consiste à trouver la valeur des trois coefficients : ε le coefficient d'extinction relatif à la molécule non dissociée, ε^+ celui de l'ion $CuAc^+$ et ε^{++} celui de l'ion Cu^{++}

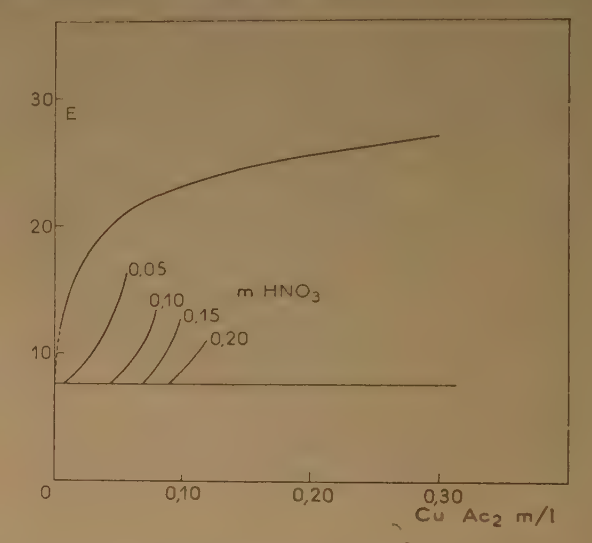


Fig. 3. — Courbe des coefficients $E = \frac{\delta}{mx}$ en fonction de la molalité m de l'acétate de cuivre.

Remarquons que l'extrapolation à l'origine ($\alpha = \beta = 1$) donnerait ε^{++} et l'extrapolation pour m très grand ($\alpha = \beta = 0$) fournirait ε. Mais ces deux extrapolations sont pratiquement impossibles. Ajoutons des ions H^+ par addition d'acide nitrique, qui ne complexe pas le cuivre et pour lequel l'ion NO_3^- n'absorbe pas à la longueur d'onde utilisée. Les équilibres (1) sont déplacés vers la droite, et à la limite $m = 0$ on obtient la valeur de $\varepsilon^{++} = 7,6$. Faisons maintenant régresser les équilibres par addition d'ions Ac^- provenant d'un acétate fortement dissocié comme NaAc. Les courbes se relèvent et, aux grandes concentrations, tendent toutes vers une limite commune qui est $\varepsilon = 41,9$. Enfin pour trouver ε^+ nous faisons l'hypothèse $\beta = 0$ aux grandes concentrations.

La première constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\alpha} f^2_{Ac} \text{ devient égale à } \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} f^2_{Ac}$$

et

$$E = 41,9 - (41,9 - \varepsilon^+)\alpha$$

f_{Ac} désigne la valeur commune des coefficients d'activité des ions Ac^- ou $CuAc^+$ pour la force ionique $m\alpha\,(1 + 2\beta)$.

Écrivons que la différentielle de K_1 est nulle. On obtient l'équation suivante en $\frac{dE}{dm}$, grandeur mesurable sur la courbe expérimentale :

$$\frac{dE}{dm} = \frac{(41{,}9 - E)(E - \varepsilon^+)}{(41{,}9 + E - 2\varepsilon^+)m}.$$

La moyenne des valeurs trouvées de cette façon est $\varepsilon^+ = 17{,}5 \pm 0{,}2$.

L'égalité (2) devient : $E = 41{,}9 - 24{,}4\alpha - 9{,}9\,\alpha\beta$ (3)

Pour trouver la deuxième constante de dissociation K_2 faisons l'hypothèse provisoire $\alpha = 1$ aux grandes dilutions. Tirons β de (3) et avec la première approximation de DEBYE-HUCKEL calculons K_2. L'extrapolation à l'origine de la courbe obtenue passe par la valeur

$$K_2 = \frac{m\alpha\beta(1+\beta)}{1-\beta} f_{Cu^{++}} = 3{,}3.10^{-3}. \qquad (4)$$

Les équations (3) et (4) fournissent, par approximations successives α et β tant que β n'est pas trop petit ($m < 0{,}05$). Ces premières valeurs permettent le calcul de K_1

On a

$$K_1 = \frac{m\alpha^2(1-\beta^2)}{1-\beta} f^2_{Ac} = 0{,}114 \pm 0{,}004.$$

Enfin (3) et (5) donnent α et β pour $m > 0{,}05$.

Les valeurs de α et β trouvées par cette méthode confirment celles qui ont été calculées à partir des mesures de conductibilité [14], compte tenu de la différence de température. Elles sont également en bon accord avec celles obtenues à partir de mesures de f.e.m. de piles de concentration : $CuAc_2$ contre $BaAc_2$ en supposant ce dernier sel totalement dissocié.

Les résultats de notre étude sont groupés dans le tableau II. Les activités a_{CuAc^+} et $a_{Cu^{++}}$, calculées avec la première approximation de DEBYE sont celles des ions $CuAc^+$ et Cu^{++} en présence de l'hydrosol de AgCl; c'est-à-dire qu'il est tenu compte dans le calcul de la force ionique de la présence des ions NO_3^- et K^+ libres dans le liquide intermicellaire de la solution colloïdale.

B. Étude de l'hydrolyse d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre.

L'acétate de cuivre est un sel de base faible et d'acide faible. Les ions Ac^-, Cu^{++}, $CuAc^+$ subissent en solution aqueuse les réactions protolytiques suivantes :

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons AcH + OH^- \qquad (1)$$
$$Cu^{++} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+ \qquad (2)$$
$$CuAc^+ + H_2O \rightleftharpoons AcCuOH + H^+ \qquad (3)$$

Nous supposerons qu'en solution diluée AcCuOH se dissocie complètement en deux ions Ac^- et $CuOH^+$. D'autre part, une partie des ions $CuOH^+$ et OH^- vont s'unir pour donner, lorsque le produit de solubilité est atteint, l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ dont l'existence à l'état colloïdal dans la solution n'est pas douteuse [16].

Sans doute cette façon d'envisager le phénomène d'hydrolyse d'une solution d'acétate de cuivre est un peu schématique, les produits d'hydrolyse étant mal connus. Il est possible que l'hydroxyde de cuivre n'existe pas uniquement sous la forme $Cu(OH)_2$ mais entre dans la formation d'un sel basique

$$CuAc_2, nCu(OH)_2.$$

Nous allons toutefois essayer d'évaluer la quantité d'hydroxyde $Cu(OH)_2$ présent dans une solution de molalité m. Le tableau III fournit les résultats obtenus. Les détails du calcul sont donnés pour $m = 0{,}0015$ m/l.

Le travail de LOFMAN [17] sur l'hydrolyse de l'acé-

TABLEAU II

$CuAc_2$ m mole/l	α	β	m_{CuAc^+}	$m_{Cu^{++}}$	a_{CuAc^+}	$a_{Cu^{++}}$
0,00025	1	0,900	0,000025	0,000225	0,0000236	0,000180
0,00075	1	0,765	0,000176	0,000573	0,0001645	0,000436
0,00125	1	0,675	0,000406	0,000843	0,0003755	0,000618
0,00150	1	0,640	0,000540	0,000960	0,0004973	0,000692
0,00200	1	0,587	0,000826	0,001174	0,0007557	0,000821
0,00250	1	0,547	0,001132	0,001367	0,0010289	0,000932
0,0050	0,974	0,430	0,002776	0,002094	0,002473	0,00132
0,01	0,949	0,320	0,006453	0,003036	0,005575	0,00169
0,05	0,824	0,148	0,035102	0,006097	0,027239	0,00221
0,08	0,770	0,120	0,054208	0,007392	0,040168	0,00225
0,10	0,745	0,100	0,067050	0,007450	0,04874	0,00208
0,15	0,704	0,060	0,099260	0,006336	0,06908	0,00149
0,20	0,670	0,040	0,12864	0,005360	0,08670	0,00110

tate de cuivre aboutit au calcul du degré d'hydrolyse $Y = |AcH|/m$. $|AcH|$ et m étant les concentrations respectives d'acide acétique formé et d'acétate de cuivre en moles par litre.

Comme le prévoit la théorie, le degré d'hydrolyse de ce sel d'acide faible et de base faible est à peu près indépendant de la concentration de la solution saline, il ne varie que légèrement avec la force ionique de cette solution. La valeur de Y va de 0,131 pour $m = 0{,}0625$ à 0,139 pour $m = 0{,}250$. Les valeurs expérimentales trouvées permettent une extrapolation dans la région des plus grandes dilutions ($Y = 0{,}123$). La valeur du coefficient d'hydrolyse représente également celle du quotient $|OH^-|/m$, $|OH^-|$ étant la quantité totale d'ions hydroxyles fournis par la réaction protolytique (1). Ces ions OH^- vont s'unir, d'une part à une fraction des ions H^+ libérés par les équilibres (2) et (3) d'autre part à une fraction des ions $CuOH^+$ pour former l'hydroxyde cuivrique insoluble.

Pour la concentration d'acétate de cuivre $m = 0{,}0015$ on a $|OH^-| = 1{,}84.10^{-4}$ Soit X la quantité totale d'ions $CuOH^+$ fournis par l'hydrolyse des ions Cu^{++} et $CuAc^+$; celle des ions H^+ produits par les mêmes équilibres (2) et (3) s'exprime également par la quantité X. D'autre part les données suivantes relatives aux ions restants en solution :

$$\frac{|CuOH^+||H^+|}{|Cu^{++}|} = 6{,}4.10^{-9}, |Cu^{++}| \text{ (tableau II)}$$

et $|H^+|$ (mesure du pH)

nous permettent de calculer $CuOH^+$ et

$$X = \frac{1{,}84.10^{-4} + |H^+| + |CuOH^+|}{2}.$$

La quantité d'hydroxyde de cuivre formé s'exprime par la différence entre X et la valeur de $|CuOH^+|$ restant en solution.

Le tableau III donne les quantités de $Cu(OH)_2$ présent dans la solution d'acétate de cuivre aux concentrations correspondant à la première zone de floculation.

III. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PHÉNOMÈNE

A. Action des acides.

Au cours d'une première série de recherches nous nous sommes attachés à modifier les deux propriétés essentielles de l'acétate de cuivre, sa faible ionisation et son hydrolyse; ceci, par addition, soit d'acide nitrique, soit d'acide acétique. L'action de ces deux acides est différente aussi bien sur le sol que sur l'électrolyte.

L'acide nitrique, dont les ions NO_3^- ne complexent pas le cuivre, provoque un recul de l'hydrolyse et une augmentation très sensible de la dissociation. La valeur caractéristique de floculation de HNO_3 agissant seul est 0,0324 m/l.

L'acide acétique, très faiblement ionisé, ne modifie pas sensiblement l'équilibre de dissociation mais fait regresser l'hydrolyse. Employé seul comme agent floculant, il n'exerce aucune action sur le sol.

Ajoutés en faible quantité à l'acétate de cuivre, ces acides produisent des effets sensiblement analogues : élargissement de la zone II et étirement de la zone IV vers les faibles concentrations. A partir d'une certaine teneur en acide (environ 0,005 m/l) ces deux zones se rejoignent et l'on n'observe plus qu'une seule zone d'instabilité.

La figure 4 montre l'action des mélanges $CuAc_2 + HAc$ et $CuAc_2 + HNO_3$ sur le sol de AgCl. En ordonnées nous avons porté les molalités m des acides, en abscisses celles de l'électrolyte $CuAc_2$. Les courbes de cette figure représentent le lieu des points dont les coordonnées sont les concentrations de chaque électrolyte dans un mélange produisant la floculation du sol. La courbe en trait plein se rapporte au mélange $CuAc_2 + HNO_3$, celle en pointillé au mélange $CuAc_2 + HAc$.

La présence de l'un ou l'autre des acides sous une concentration supérieure à 0,006 m/l, supprime toute anomalie : nous n'observons plus qu'une seule

TABLEAU III

$CuAc_2$ m/l	Y	$\|OH^-\|$ fournie par (1)	En solution		X	$Cu(OH)_2$ m/l
			$\|CuOH^+\|$	$\|H^+\|$		
0,00100	0,123	0,000123	$3{,}0\ 10^{-6}$	$1{,}15\ 10^{-6}$	$6{,}3\ 10^{-5}$	$6{,}10^{-5}$
0,00110	»	0,000135	3,1 —	1,20 —	6,9 —	6,6 —
0,00130	»	0,000159	3,2 —	1,25 —	8,1 —	7,8 —
0,00150	»	0,000184	3,4 —	1,30 —	9,4 —	9,1 —
0,00170	»	0,000209	3,5 —	1,35 —	10,7 —	10,3 —
0,00190	»	0,000234	3,6 —	1,40 —	11,9 —	11,6 —

zone d'instabilité, de plus, les cations H^+ et Cu^{++} ont des propriétés additives, ce qui peut être prouvé en remplaçant les concentrations de ces ions par leurs

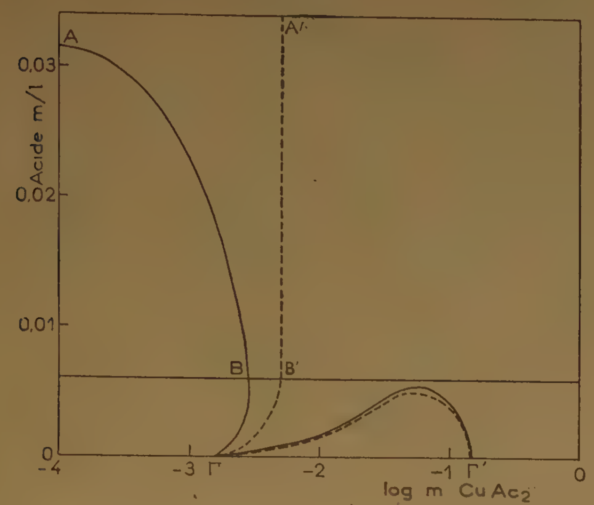


Fig. 4. — Action des mélanges $CuAc_2 + NO_3H$ (trait plein) et $CuAc_2 + HAc$ (pointillé) sur l'hydrosol de chlorure d'argent. Les log des valeurs caractéristiques de floculation de $CuAc_2$ sont Γ et Γ'.

activités. A titre d'exemple, les résultats relatifs au mélange $HNO_3 + CuAc_2$ sont groupés dans le tableau IV; ils montrent bien que la relation

TABLEAU IV

Conc. en m/l		Act. en m/l		$\sum\frac{c'}{c}$	$\sum\frac{a'}{a}$
HNO_3	Cu Ac_2	H^+	Cu^{++}		
0,0324	0	0,02676	0		
0,0240	0,00090	0,02010	0,00043	1,07	0,99
0,0145	0,00190	0,01241	0,00098	1,13	1,01
0,0110	0,00220	0,00952	0,00121	1,14	1,03
0,0080	0,00250	0,00695	0,00140	1,15	1,04
0	0,00275	0	0,00176		

$a'_1/a_1 + a'_2/a_2 \simeq 1$ est satisfaite pour toutes les concentrations correspondant à la courbe BA (a'_1 et a'_2 étant les activités respectives des ions H^+ et Cu^{++} dans chaque mélange envisagé, a_1 et a_2 celle de ces ions lorsque chacun d'eux fait seul floculer le sol). Nous avons montré antérieurement [18] qu'il en est généralement ainsi lorsqu'aucun des ions du mélange ne détermine le potentiel de surface ou ne donne naissance à des combinaisons chimiques au sein de la couche double.

Dans le cas du mélange $HNO_3 + CuAc_2$, nous prendrons, comme valeur caractéristique de floculation du sel de cuivre, non pas celle trouvée expérimentalement, mais la valeur relative à un sel de cuivre complètement dissocié, le nitrate par exemple (0,00275 m/l). L'acide nitrique présent déplace en effet vers la droite l'équilibre de dissociation de $CuAc_2$: les ions Ac^- se combinent aux aux ions H^+ provenant de l'acide pour donner HAc peu dissocié ($K_A = 1{,}75.10^{-5}$). Ceci se vérifie aisément par la mesure des coefficients d'extinction molaire qui montre qu'une concentration de $HNO_3 > 0{,}005$ m/l met en solution la totalité des ions Cu^{++} lorsque la molalité de Cu Ac_2 reste inférieure à 0,003 m/l.

La branche de courbe B' A' relative au mélange $HAc + CuAc_2$ reste rigoureusement parallèle à l'axe des ordonnées lorsque la teneur en HAc est supérieure à 0,005 m/l : quelle que soit désormais la molalité de l'acide, le mélange flocule pour une concentration invariable de Cu Ac_2 et égale à 0,005 m/l. L'activité de l'ion Cu^{++} à cette concentration est 0,00132 m/l (tableau II) celle de Cu Ac^+ 0,00247 m/l. En appliquant la règle d'additivité $\Sigma a'/a = 1$, nous trouvons que la valeur caractéristique de floculation de $CuAc^+$ exprimée en activité (0,010 m/l), est du même ordre de grandeur que celle relative aux alcalins (0,028 m/l pour le K^+) l'écart pouvant provenir d'une différence de grosseur entre $CuAc^+$ et K^+.

On peut conclure de ces résultats, au moins qualitativement, que l'hydrolyse du sel est responsable du phénomène de double floculation. Nous allons en donner une confirmation quantitative en reproduisant le phénomène à l'aide des mélanges

$$Cu(NO_3)_2 + NaOH \quad \text{et} \quad CuSO_4 + NaOH.$$

B. Action des mélanges $Cu(NO_3)_2 + NaOH$ et $CuSO_4 + NaOH$ sur l'hydrosol de chlorure d'argent.

Il convient d'abord d'étudier les caractères physico-chimiques des solutions de nitrate et de sulfate cuivriques, puis l'action individuelle de chaque composant du mélange, et finalement l'action du mélange lui-même sur le sol de AgCl.

La dissociation ionique du nitrate et du sulfate de cuivre en solution aqueuse est totale aux faibles concentrations utilisées. Le tableau V fournit les activités des ions Cu^{++} en fonction de la molalité du sel dans le mélange électrolyte + sol.

Le phénomène d'hydrolyse des solutions de Cu $(NO_3)_2$ et de $CuSO_4$ a été étudié en détail par H. Guiter en employant la méthode des dédoublements [19]. Les résultats obtenus [20] établissent que, pour des solutions diluées ($c < 0{,}1$ eq g/l), le phénomène est caractérisé par l'équilibre

$$Cu^{++} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+.$$

La constante d'hydrolyse du nitrate de cuivre est

égale à 6,4.10^{-9} et le degré d'hydrolyse Y passe de 1,84 % (c = 0,00004 eq g/l) à 0,028 %

(c = 0,22 eq g/l).

TABLEAU V

Concentration m/l $CuSO_4$ $Cu(NO_3)_2$	Activité	
	Cu^{++} [$Cu(NO_3)_2$]	Cu^{++} [$CuSO_4$]
0,00020	0,000163	0,000160
0,00060	0,000461	0,000448
0,00090	0,000666	0,000645
0,00095	0,000703	0,000676
0,00100	0,000731	0,000709
0,00150	0,001048	0,001002
0,00200	0,001336	0,001270
0,00250	0,001630	0,001550
0,00275	0,001760	0,001660
0,00500	0,002715	0,002550

Pour le sulfate, la constante d'hydrolyse est 2.10^{-8} et Y diminue de 6,2 % (c = 0,00001 eq g/l) à 0,08 % (c = 0,1 eq g/l).

Dans les deux cas les produits d'hydrolyse restent à l'état ionique. Quant aux effets de chacun de ces électrolytes sur le sol de chlorure d'argent, ils se traduisent par deux valeurs caractéristiques de floculation qui sont 0,00275 m/l pour le nitrate et 0,0034 m/l pour le sulfate.

Une autre partie de notre travail a été consacrée à l'étude de l'action de la soude en solution aqueuse sur le sol. Nous avons constaté que pour des concentrations dépassant de beaucoup celles qui ont été utilisées dans les mélanges ($<$ 2.10^{-4} m/l) la présence de soude n'entraîne aucune variation de la densité optique, donc n'agit pas de manière sensible sur l'évolution du sol.

Mais par contre, la soude ajoutée aux solutions des sels cuivriques examinées a pour effet de donner naissance à un hydroxyde de cuivre colloïdal. Et c'est en fait la présence de cet hydroxyde qui va conférer aux mélanges Cu $(NO_3)_2$ + NaOH et $CuSO_4$ + NaOH un pouvoir floculant assez particulier lorsqu'on fait agir ces mélanges sur un sol de chlorure d'argent.

Examinons, à titre d'exemple, ce qui se passe pour une solution de nitrate de cuivre sous une concentration de 0,00096 m/l. Cette solution, seule, n'exerce aucune action marquée sur le sol; mais si on l'additionne de soude, on constate qu'à partir d'une certaine concentration (5.10^{-5} m/l NaOH) la vitesse de floculation du sol augmente brusquement et atteint son maximum pour une concentration de soude de 8,2.10^{-5} m/l. Au delà de cette concentration, la vitesse d'évolution du sol diminue progressivement et finit par s'annuler.

Les courbes de floculation des figures 5 et 6 montrent qu'il en est de même pour des mélanges analogues dont la concentration est différente en $Cu(NO_3)_2$ ou en $CuSO_4$.

Deux remarques générales peuvent être faites à propos de cette étude :

1) Lorsque la concentration ionique du cuivre dans le mélange est *inférieure* à la valeur caractéristique de floculation de ce cation, on observe malgré tout, à partir d'une certaine teneur en soude, une évolution du sol aboutissant rapidement à sa floculation. Cette zone étroite de floculation est suivie d'une zone de stabilité si l'on continue à faire croître la concentration de soude dans le mélange.

2) Lorsque la concentration ionique du cuivre est *supérieure* à sa valeur caractéristique de floculation, on observe, pourvu que la teneur du mélange en soude soit suffisante, non plus un phénomène de floculation mais la stabilisation du sol.

On peut rapprocher ces faits des deux anomalies signalées précédemment à propos de l'action de l'acétate de cuivre sur un sol de chlorure d'argent, à savoir :

1) La floculation du sol est produite par une solution électrolytique dans laquelle les ions Cu^{++} ont une activité insuffisante pour produire ce phénomène (m $CuAc_2$ = 0,00155 m/l).

2) Le sol ne paraît pas influencé par l'addition de solutions d'acétate dans lesquelles l'ion Cu^{++} a cependant une activité suffisante pour entraîner la floculation (m $CuAc_2$ $>$ 0,01 m/l).

Cette comparaison permet d'attribuer à l'hydroxyde de cuivre présent dans l'acétate la responsabilité du comportement singulier de cet électrolyte à l'égard du sol étudié; et cette hypothèse est encore confirmée par le fait que l'*évolution du sol commence seulement lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde est dépassé au sein de l'agent floculant.* Nous allons le prouver en étudiant l'action du mélange Cu $(NO_3)_2$ + NaOH sur le sol.

L'addition de concentrations croissantes de soude au nitrate de cuivre de molalité $m <$ 0,00275 ne confère pas au mélange une action progressive sur le sol, mais reste sans effet jusqu'à une concentration de soude c variable avec la molalité m pour produire, à partir de cette concentration, une évolution rapide du sol. Cherchons la valeur du produit $s = |CuOH^+|\,|OH^-|$ relatif aux mélanges électrolytiques répondant aux conditions précédentes. La mesure du pH de ces mélanges permet, grâce à la connaissance des deux constantes d'équilibre : $|OH^-|\,|H^+| = 10^{-14}$ et $|CuOH^+|\,|H^+| = 6{,}4.10^{-9}$ de calculer les activités des ions $CuOH^+$ et OH^-.

Les résultats sont groupés dans le tableau VI. On voit que la valeur de s est très sensiblement constante et égale au produit de solubilité de l'hydroxyde de

TABLEAU VI

$Cu(NO_3)_2$ m/l	$a_{Cu^{++}}$	pH	$\|OH^-\|$	$\|CuOH^+\|$	$\|CuOH^+\|\|OH^-\|$	$\|Cu^{++}\|\|OH^-\|^2$
0,00048	0,00037	6,05	$1,1 10^{-8}$	$2,6 10^{-6}$	$2,8.10^{-14}$	$0,4 .10^{-19}$
0,00072	0,00055	5,90	$8,3 10^{-9}$	3,0 —	2,5 —	—
0,00096	0,00072	5,84	$7,1 10^{-9}$	3,2 —	2,3 —	—
0,00144	0,00101	5,80	$6,2 10^{-9}$	4,0 —	2,4 —	—
0,00192	0,00130	5,73	5,5 —	4,6 —	2,5 —	—
0,00240	0,00157	5,60	4,1 —	4,1 —	1,6 —	$0,25.10^{-19}$

cuivre que l'on peut déduire des données du tableau III ($s = 2,6.10^{-14}$).

Nous trouvons pour le produit $|Cu^{++}|\,|OH^-|^2$ une valeur égale à $0,4.10^{-19}$ qui se trouve dans les limites des valeurs relevées dans la littérature (10^{-18} à 10^{-20}).

C. Production, à l'aide des mélanges $Cu(NO_3)_2 + NaOH$ et $CuSO_4 + NaOH$ d'une évolution du colloïde identique à celle provoquée par addition d'acétate de cuivre.

Rappelons que des concentrations d'acétate de cuivre comprises entre 8.10^{-4} m/let 2.10^{-3} m/l déterminent sur l'hydrosol d'AgCl une évolution aboutissant à la floculation du colloïde. La vitesse de cette évolution $\frac{d\delta}{dt}$ est variable dans le domaine des concentrations envisagées; elle passe par un maximum très aigu pour une concentration d'acétate de $15,5.10^{-4}$ m/l et s'annule à partir de 2.10^{-3} m/l.

L'étude faite en *b*) montre que cette vitesse dépend :

1) de l'activité de l'ion Cu^{++} dans la solution,

2) de la présence d'une certaine quantité d'hydroxyde de cuivre colloïdal.

Dans chacune des expériences suivantes nous ferons agir sur le sol des mélanges $Cu(NO_3)_2 + NaOH$ et $CuSO_4 + NaOH$ de concentrations telles que l'activité du cuivre y soit identique à celle « a » d'une solution d'acétate de cuivre déterminant l'évolution du sol à une vitesse $\frac{d\delta}{dt}$.

Nous chercherons à déterminer la teneur en soude de ces mélanges susceptibles de reproduire la floculation du sol avec la même vitesse $\frac{d\delta}{dt}$.

Ayant ainsi fixé l'un des facteurs « a » de l'évolution, la détermination de la teneur en soude des mélanges nous permettra de calculer l'autre facteur (quantité d'hydroxyde). Nous comparerons les valeurs obtenues pour les trois agents floculants qui exercent la même action sur le sol.

Le pH des mélanges électrolyte + colloïde étant relativement faible et peu variable (5,5 à 6), la concentration des ions OH^- restant en solution peut être négligée et nous pouvons considérer que la quantité d'hydroxyde formé en moles par litre est approximativement égale à la moitié de la quantité de soude ajoutée après que le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre ait été atteint (en effet, la valeur de ce produit et celle du produit ionique de l'eau sont du même ordre de grandeur).

Il résulte de l'examen des valeurs groupées dans le tableau VII que les quantités d'hydroxyde de cuivre sont du même ordre de grandeur pour les trois sels étudiés. Toutefois, les valeurs relatives à l'acétate

TABLEAU VII

Concentration en m/l				$Cu(OH)_2$ m/l présent dans les solutions de		
$CuAc_2$	$CuSO_4$	$Cu(NO_3)_2$	$a_{Cu^{++}}$	$CuAc_2$	$CuSO_4$	$Cu(NO_3)_2$
0,00100	0,00073	0,00071	$5,37.10^{-4}$	$6,0.10^{-5}$	$4,2.10^{-5}$	$2,7.10^{-5}$
0,00110	0,00078	0,00076	5,70 —	6,6 —	4,4 —	3,1 —
0,00130	0,00087	0,00086	6,32 —	7,8 —	5 —	3,6 —
0,00150	0,00098	0,00094	6,92 —	9,1 —	5,7 —	4,1 —
0,00170	0,00105	0,00102	7,44 —	10,3 —	6 —	4,6 —
0,00190	0,00115	0,00110	7,96 —	11,6 —	6,8 —	5,1 —

sont nettement plus élevées que celles relatives aux deux autres sels. Il est possible que l'hydroxyde colloïdal ne se trouve pas sous la même forme dans les trois solutions; en particulier, la présence de molécules non ionisées d'acétate de cuivre peut donner lieu à la formation d'un sel basique $Cu(OH)_2$, nCuAc$_2$ qui ne se comporte pas forcément vis-à-vis du sol de AgCl comme l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ tel qu'il doit exister dans les solutions de sulfate et surtout de nitrate. D'autre part, bien que l'ion cuivre ait la même activité dans les trois électrolytes, il n'est pas sûr que la charge électrique de l'hydroxyde soit identique dans les trois cas : la présence des ions complexes monovalents $CuOH^+$ pouvant, dans la solution d'acétate, contribuer à donner à l'hydroxyde une charge inférieure à celle qu'il a dans le sulfate ou dans le nitrate.

D. Sens de l'électrophorèse.

L'existence, dans l'action d'un électrolyte sur un sol de deux zones d'instabilité s'accompagne toujours d'un changement du signe de la charge des micelles colloïdales. Nous avons cherché à déterminer le signe du colloïde existant dans la seconde zone de stabilité. Rappelons que l'hydrosol d'AgCl examiné, contenant un faible excès de KCl, est négatif.

Les expériences ont été réalisées suivant la méthode classique du tube en U muni de deux robinets et sous une tension de 120 volts. Les parties rectilignes du tube au-dessus des robinets sont remplies d'une solution de KCl à 0,001 m/l (concentration du liquide intermicellaire du sol originel).

Ces expériences ne révèlent aucun déplacement de la surface de séparation entre le sol et le liquide intermicellaire. Toutefois, au bout d'une dizaine de minutes, un trouble, d'aspect laiteux, qui s'intensifie progressivement, apparaît au voisinage de l'anode. Ce trouble est dû à la présence de micelles d'AgCl (l'analyse chimique décèle la présence d'argent). D'autre part, un floculat bleu, assez abondant, gélatineux, apparaît peu à peu au sein du colloïde dans la branche aboutissant au pôle négatif; il finit par se diriger lentement vers la cathode, sans toutefois parvenir à l'atteindre. Ce floculat, abandonné à la température ambiante, vire assez rapidement au vert olive puis au marron clair et au brun. Cette évolution, obtenue plus rapidement à chaud, est celle d'un précipité d'hydroxyde de cuivre sous sa forme gélatineuse.

On observe sur les parois du tube en U un dépôt blanc bleuté qui apparaît au bout d'une demi-heure environ.

Six expériences analogues ont été faites avec des mélanges d'AgCl colloïdal et d'acétate de cuivre, la concentration de ce dernier variant de 0,003 m/l à 0,01 m/l. Elles ont toutes donné lieu à l'observation du phénomène précédent.

Il est donc impossible de conclure à une inversion du signe du colloïde. On peut plutôt admettre qu'il existe au sein du mélange deux colloïdes de signes contraires qui sont partiellement « triés » par l'action du champ électrique. Quant au dépôt sur les parois, il est vraisemblablement dû à la floculation mutuelle des deux sols.

ESSAI D'INTERPRÉTATION ET CONCLUSION

L'étude précédente confirme l'idée, déjà ancienne, selon laquelle la présence de deux zones d'instabilité observées dans l'action d'un électrolyte sur un sol serait due à la formation au sein de cet électrolyte d'un produit d'hydrolyse à l'état colloïdal et de signe contraire à celui du sol examiné.

En particulier, dans le cas de nos recherches le produit d'hydrolyse qui intervient est l'hydroxyde de cuivre colloïdal chargé positivement.

Les résultats obtenus permettent de comparer les concentrations des deux sols en présence.

Il est intéressant de constater qu'une quantité très faible d'hydroxyde de cuivre (dont l'influence apparaît dès les plus petites concentrations) est susceptible de modifier de façon très nette l'évolution d'un sol d'AgCl à 0,001 m/l. Rappelons que cette perturbation se traduit d'abord par une « sensibilisation », puis, pour des concentrations plus élevées, par une « protection » du sol d'AgCl vis-à-vis des ions cuivre.

Avant d'envisager le mécanisme du phénomène produit par addition d'acétate de cuivre à un sol d'AgCl nous allons essayer d'interpréter schématiquement l'évolution qui a lieu lorsqu'on fait agir sur le même sol un mélange de nitrate de cuivre et de soude dans lequel l'ion cuivre a une activité constante et inférieure à sa valeur caractéristique de floculation.

Essayons, à titre d'exemple, d'interpréter le phénomène traduit par la courbe de la figure 5 relative à une concentration de $Cu(NO_3)_2$ de 0,00096 m/l.

Pour des teneurs en soude allant de 6 à $8{,}2.\ 10^{-5}$ m/l on observe une évolution du sol caractérisée par une vitesse d'abord faible puis rapidement croissante. A partir de $6{,}10^{-5}$ m/l, le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre est dépassé; il se forme donc des micelles chargées positivement. Ces micelles agglomèrent autour d'elles un certain nombre de particules primaires d'AgCl. Nous allons montrer que la

concentration des ions cuivre (0,00096 m/l) est alors suffisante pour entraîner la floculation du sol.

En effet, la formation de ces amas entraîne :

1) l'augmentation du rayon a' des particules,

2) la diminution de la concentration des charges négatives $[C_{Cl-}]_{crist.}$ sur la surface de l'amas.

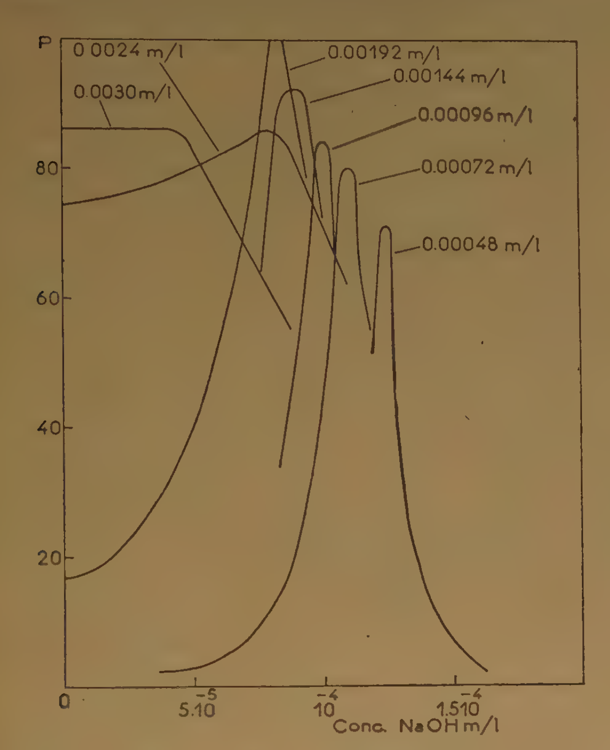


Fig. 5. — Courbes des vitesses d'évolution du sol en fonction de la quantité de soude ajoutée à diverses concentrations de $Cu(NO_3)_2$ en m/l.

En effet les charges négatives étant réparties d'une façon hétérogène à la surface des particules primaires de chlorure d'argent doivent être partiellement dissimulées dans l'enchevêtrement de l'agglomérat.

Les variations de a et de E entraînent un abaissement du potentiel électrocinétique comme le montre la formule donnée par R. AUDUBERT.

$$\psi = \frac{E}{Da}\frac{1}{1+Aa\sqrt{\mu}}.$$

Dans cette formule D désigne la constante diélectrique du milieu et μ la force ionique de la solution qui garde, dans le cas actuel, une valeur sensiblement constante.

On conçoit que les valeurs de ψ puissent devenir inférieures à la valeur ψ_0 du potentiel critique et l'on sait que pour de telles valeurs la floculation se produit.

La vitesse de floculation augmente avec la concentration en soude dans l'intervalle 6 — 8,2. 10^{-5} m/l, c'est-à-dire en définitive avec le nombre croissant des micelles d'hydroxyde de cuivre formées.

La courbe que nous venons de considérer à titre d'exemple présente un maximum pour une concentration de soude de 8,2. 10^{-5} m/l; on peut admettre que les granules positifs sont alors en nombre juste suffisant pour rassembler autour d'eux la totalité des particules d'AgCl de telle sorte que le rayon moyen a' des agglomérats atteigne une valeur maximum.

A partir de cette concentration (8,2.10^{-5} m/l) l'augmentation de la teneur en soude entraînera la formation d'un nombre croissant d'amas et, par suite, une diminution du rayon moyen a'. Nous nous éloignons des conditions optima de floculation et la vitesse de floculation diminue. Pour des teneurs suffisantes en soude, elle s'annule, ce qui n'est pas surprenant lorsque la concentration de l'électrolyte en ions cuivre est inférieure à la vapeur caractéristique de floculation. Toutefois, pour des concentrations supérieures à cette valeur caractéristique nous

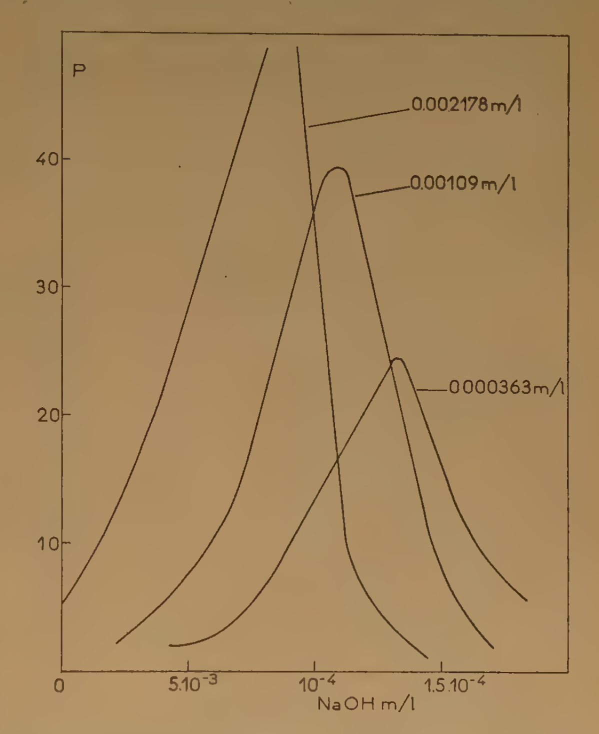


Fig. 6. — Courbes des vitessesd' évolution du sol en fonction de la quantité de soude ajoutée à diverses concentrations de $CuSO_4$ en m/l.

observons encore une zone de stabilité à partir d'une certaine teneur en soude. On peut supposer que les particules d'hydroxyde, tout en restant sous une

concentration inférieure à celle des particules d'AgCl, se trouvent, grâce à leurs dimensions relativement faibles, en nombre suffisant pour se disposer autour de chaque micelle de chlorure d'argent. Les amas ainsi formés dont la surface est chargée positivement se trouveraient stabilisés par les cations du liquide intermicellaire.

Les résultats expérimentaux et les hypothèses dont il vient d'être question vont nous permettre d'expliquer le comportement du sol d'AgCl en présence d'une solution d'acétate de cuivre.

Sur la figure 7 nous avons représenté, en fonction des activités en Cu^{++} et des concentrations en $Cu(OH)_2$ de l'agent floculant, les zones de floculation et de stabilité d'un sol d'AgCl à 0,001 m/l : la partie hachuré à gauche de LL′ figure la 1re zone de floculation du sol, la partie à droite de LL′ la zone de stabilité qui lui fait suite. Ces domaines ont été déterminés grâce à l'étude du comportement sur le sol des mélanges $Cu(NO_3)_2 + NaOH$.

Il est dès lors possible de prévoir le comportement d'une solution d'un sel de cuivre quelconque sur le sol à condition de connaître au préalable sa teneur en ions Cu^{++} et en $Cu(OH)_2$.

En particulier, voyons si les prévisions que peut donner la figure 7 dans le cas de l'acétate de cuivre

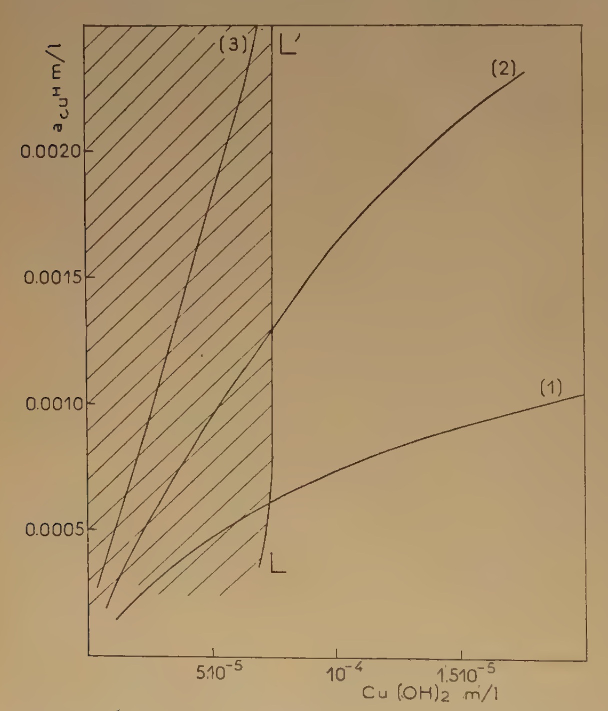


Fig. 7. — Zones de floculation (hachurée) et de stabilité relatives à un sol d'AgCl à 0,001 m/l en fonction de la teneur en Cu^{++} et en $Cu(OH)_2$ de l'agent floculant.

sont confirmées par les résultats expérimentaux. Les activités en Cu^{++} et les concentrations $Cu(OH)_2$ des solutions de ce sol sont représentées par la courbe (1). La partie de cette courbe qui traverse la zone de floculation correspond à des valeurs de l'activité des ions Cu^{++} comprises entre deux valeurs extrêmes très rapprochées. La courbe pénètre ensuite dans la zone de stabilité. L'expérience est bien en accord avec cette constatation puisque nous avons observé une étroite zone de floculation à laquelle succède, pour une activité de 0,0008 m/l environ, une zone de stabilité.

D'autre part, si l'on étudie des solutions moins hydrolysées ou plus dissociées que la précédente, on obtient des courbes telles que (2) et (3) à pente plus élevée. La figure 7 permet encore de prévoir le comportement du sol vis-à-vis de l'électrolyte ainsi modifié. Ce comportement se traduit par un élargissement de la zone de floculation (courbe 2), élargissement qui tend à faire disparaître la zone de stabilité (courbe 3).

C'est précisément ce que nous avons observé en ajoutant un acide à l'acétate de cuivre avant de faire agir le mélange sur le sol. Des teneurs croissantes en acide déterminent un étirement de la première zone de floculation vers des activités plus élevées de Cu^{++} et, pour une concentration supérieure à 0,006 m/l, toute anomalie disparaît : il n'existe plus qu'une seule zone d'instabilité.

Revenons au comportement du sol sous l'action de l'acétate de cuivre seul. Dans la seconde zone de stabilité on pourrait s'attendre à observer par électrophorèse un déplacement de toutes les micelles vers le pôle négatif; nous avions constaté simultanément deux déplacements; l'un très net d'hydroxyde de cuivre vers la cathode et l'autre moins apparent des particules d'AgCl vers l'anode. Les forces de liaison qui maintiennent les micelles de $Cu(OH)_2$ autour des particules d'AgCl ne seraient pas assez intenses pour maintenir la cohésion des amas qui se désagrègeraient au moins en partie sous l'action du champ électrique établi dans la cuve à électrophorèse. Les particules ainsi libérées retrouveraient leur individualité pour s'acheminer vers les électrodes de signe opposé à leurs charges.

La présence de la seconde zone d'instabilité s'explique aisément à l'aide des conceptions développées précédemment. Il s'agit cette fois d'une floculation, par les ions Ac^-, d'agglomérats micellaires dont les couches superficielles sont uniquement constituées par de l'hydroxyde de cuivre.

Nous n'avons pu étudier cette seconde zone de manière approfondie car la force ionique élevée de la solution dans ce domaine de concentration ne permet pas le calcul rigoureux de l'activité d'un ion. De plus, par suite de la complexité de la solution (présence de molécules $CuAc_2$, ions Ac^-, $CuAc^+$ et sans doute de divers complexes cuivriques) une étude comparative analogue à celle que nous avons faite

pour la première zone d'instabilité ne paraît guère possible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Watelle. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1955, **241**, 396.
(2) R. Amiot, Y. Doucet et G. Watelle. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1953, **236**, 1955.
(3) A. Lottermoser et R. Steudel. — *Kolloid. Z.*, 1938, **82**, 319; 1938, **83**, 37.
(4) S. A. Troelstra. — Thèse Utrecht 1941, **132**; 125, H. R. Kruyt et S. A. Troelstra. — *Kolloid Beihefte*, 1943, **54**, 262, 86.
(5) H. R. Kruyt et H. G. Van Arkel-Adriani. — *Versl. Akad.*. Wetensch. — Amsterdam 1918, **27**, 658; *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* 1920, **39**, 609.
(6) H. Freundlich et H. Buchler. — *Kolloid Z.*, 1923, **32**, 305.
(7) J. Gillis et J. Eckhout. — *Natuurwetensch. Tijdschr*, 1937, **19**, 49.
(8) F. Bosch et H. Haemers. — *Natuurwetensch. Tijdschr.*, 1936, **18**, 90.
(9) A. Boutaric et G. Perreau. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1926, **183**, 205.
(10) A. Boutaric et M. Dupin. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1927, **184**, 326.
(11) Freundlich. — « *Kapillarchemie* » 1909.
(12) H. R. Kruyt et S. A. Troelstra. — *Kolloid Z.*, 1942, **101**, 182.
(13) A. Boutaric et G. Perreau. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1927, **184**, 815.
(14) Y. Doucet et R. Cogniac. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1955, **240**, 968.
(15) S. C. Sircar, S. Aditia, B. Prasad. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1953, **30**, 633.
(16) W. Spring. — *Rec. Trav. Chim.* Pays Bas T 18 (2e S T. III) 1899, p. 233.
(17) N. Lofman. — *Z. Anorg. Chem.*, 1919, **107**, 243.
(18) Y. Doucet et G. Watelle. — *J. Chim. Phys.*, N° 1 T 52 1955, p. 65, 76.
(19) H. Guiter. — *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1946, **223**, 153 et 203
(20) H. Guiter. *C. R. Acad. Sc. Fr.*, 1949, **228**, 569.

N° 81. — RECHERCHES ELECTROCHIMIQUES SUR LE RUTHENIUM PAR LA MÉTHODE DES INDICATEURS RADIOACTIFS

II. Dépôt cathodique ; applications.

par M. HAÏSSINSKY et M. A. El GUEBELY

[*Institut du Radium, Paris*].

(*Manuscrit reçu le* 19.5.56.)

SOMMAIRE

On a étudié l'influence de la prépolarisation et de la température sur le dépôt cathodique de radio-ruthénium en solution sulfurique sur des électrodes en or, platine, platine platiné, palladium et plomb. L'énergie d'activation du processus cathodique a été déterminée et le mécanisme du dépôt est discuté. On précise les conditions qui permettent d'obtenir dans ce milieu des macro-dépôts de ruthénium métallique brillants et adhérents. Diverses applications préparatives et analytiques de ces dépôts sont préconisées.

Dans la première partie de ce travail traitant des processus anodiques du ruthénium, nous avons déjà indiqué (1) que le nombre de recherches électrochimiques sur le ruthénium était très limité. Les auteurs qui ont préconisé des méthodes pour déposer cathodiquement ce métal ont généralement utilisé (2) des complexes type nitroso-sels. Dans le procédé de Griess (3), déjà signalé, intéressant surtout les micro-dépôts, on emploie aussi ce complexe. Nous allons décrire les conditions qui permettent d'obtenir des dépôts de radio-ruthénium et de ruthénium pondérable, ce dernier en couche épaisse, adhérent et brillant, en électrolysant des solutions sulfuriques (et éventuellement d'autres anions) de Ru ^{III} à des températures dépassant 75° C. Nous avons obtenu aussi des dépôts de radio-ruthénium et des micro-dépôts de ruthénium inactif à la température ordinaire à l'aide de la technique de prépolarisation qui a été déjà décrite précédemment par l'un de nous (4). Ces études nous ont conduits d'une part, à préciser le mécanisme de ces dépôts et d'autre part, à certaines applications pratiques, analytiques et préparatives, que nous résumerons brièvement, mais qui seront développées ailleurs.

Les techniques et dispositifs expérimentaux ont été déjà décrits à propos des processus anodiques. Dans les expériences cathodiques nous avons cependant séparé les deux compartiments électrolytiques à l'aide d'un siphon rempli d'une solution de K_2SO_4, afin d'éviter les oxydations anodiques, précaution qui était généralement superflue dans l'étude de ces dernières.

POLARISATION PRÉALABLE

Nous allons décrire d'abord les expériences de prépolarisation effectuées avec des solutions du sulfate de Rd-Ru^{III} (5×10^{-9} eq.g/l) en milieu H_2SO_4 (N).

En réalisant l'électrolyse sur une cathode en plomb à un potentiel de — 1,5 V et avec une densité de courant de 1,5 mA/cm² environ, et en traçant le pourcentage déposé en fonction du temps, on obtient la courbe (A) de la figure 1. La courbe a une forme

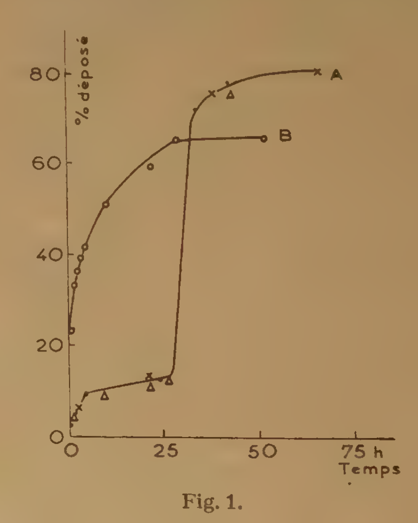


Fig. 1.

anormale et présente deux paliers; le premier correspond à un faible dépôt qui n'excède pas 12 % après 27 h. Au delà de cette durée, le dépôt augmente

brusquement et on obtient le deuxième palier qui correspond à un dépôt de 80 % environ de Rd-Ru initial. Cette anomalie semble indiquer qu'un certain changement se produit à la surface de la cathode pendant l'électrolyse elle-même. Pour examiner cette possibilité nous avons polarisé une cathode fraîche de Pb dans une solution d'acide sulfurique normale *exempte de Rd-Ru*, à un potentiel de — 1,5 V et avec une densité de courant de 12 mA/cm^2 environ pendant 40 h (*prépolarisation*); nous avons ensuite ajouté à la solution une quantité appropriée de Rd-Ru et continué l'électrolyse dans les mêmes conditions que pour la courbe (A) et nous avons ainsi obtenu la courbe (B) de la figure 1 qui a une allure normale.

En traçant les quantités déposées à l'équilibre sur des cathodes de Pb prépolarisées, en fonction du potentiel de la cathode maintenu constant pendant l'électrolyse, nous avons obtenu la courbe de la figure 2 qui indique un potentiel critique voisin de — 1,0 V. Les phénomènes du dépôt semblent cependant être irréversibles, puisqu'on n'arrive pas à redissoudre le radio-ruthénium déposé par exemple à — 1,8 V, lorsqu'on abaisse le potentiel cathodique à — 0,8 V et qu'on le maintient constant pendant 10 h à cette valeur.

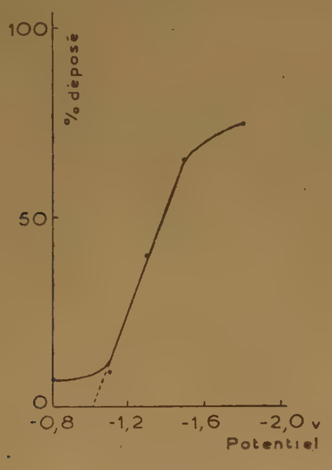


Fig. 2.

L'effet de prépolarisation se retrouve avec une cathode de Pt. En opérant cette fois non pas à potentiel constant, mais à densité de courant constante d'environ 15 mA/cm^2, on a obtenu la courbe (A) de la figure 3 qui représente la quantité déposée en fonction du temps. Le potentiel évolue dans le temps vers des valeurs plus négatives et la courbe a une forme qualitativement comparable à celle de la figure 1, A sur Pb.

Afin d'examiner les différents facteurs qui jouent un rôle au cours de la prépolarisation, nous avons effectué un certain nombre d'expériences en utilisant des cathodes de Pb polarisées préalablement dans des conditions différentes; puis nous avons procédé à l'électrolyse en présence de Rd-Ru dans les mêmes conditions que pour la courbe (A) de la figure 3. Les courbes B, C, D et E de la même figure correspondent aux conditions suivantes de prépolarisation :

	Densité de courant (en mA/cm^2)	Durée (en heures)	Température (en ° C)
	—	—	—
B	750	5	85
C	750	5	20
D	20	40	20
E	625	12	60

Ces figures et d'autres résultats sur lesquels nous n'insistons pas ici montrent que le potentiel cathodique de prépolarisation, la densité de courant, la durée et la température ont une importance considérable sur l'allure des courbes de polarisation ainsi que sur la répartition à l'équilibre de Rd-Ru entre l'électrode et la solution. Ceci pourrait expliquer l'irreproductibilité que l'on trouve parfois, lorsqu'on opère avec des électrodes déjà utilisées.

Nous avons effectué une série d'expérience dans des conditions identiques à celles de la courbe (B) de la figure 3, mais pour des *concentrations* en Ru

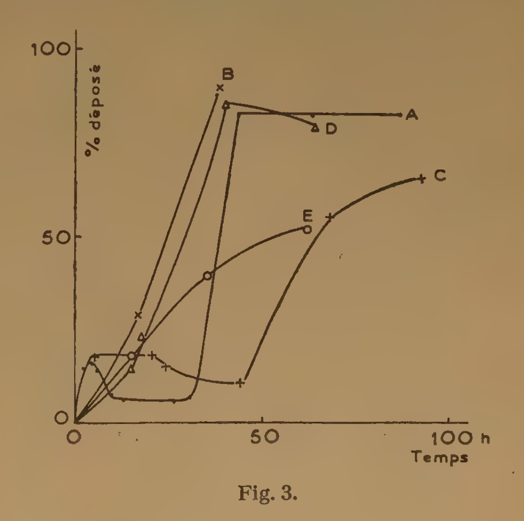


Fig. 3.

variant de 5×10^{-9} jusqu'à 5×10^{-4} éq.g/l, afin d'examiner le rôle de ce facteur sur la quantité déposée après polarisation préalable. Les résultats sont représentés par les courbes A, B et C de la figure 4. La courbe (C') correspond aux mêmes conditions d'électrolyse que pour (C) mais sans polarisation préalable. On peut exprimer ces résultats en nombre de couches « monoatomiques » de Ru déposé. En prenant la valeur de $1,32 \times 10^{-8}$ cm pour le

rayon de l'atome de ruthénium et en supposant pour simplicité que le dépôt est distribué uniformément

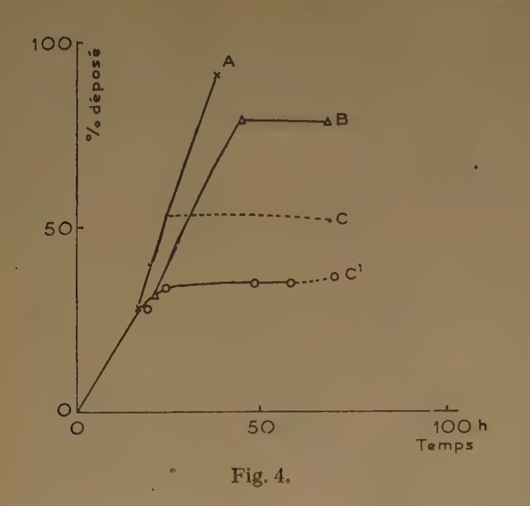


Fig. 4.

sur la surface, on calcule à partir de ces courbes les nombres suivants de couches fixées :

Courbe	Concentration initiale de Ru (en eq.g/l)	Nombre de couches monoatomiques	Remarques
(A)	5×10^{-9}	0,0075	
(B)	10^{-6}	1,7	
(C)	5×10^{-4}	430	après prépolarisation
(C')	5×10^{-4}	300	sans prépolarisation

L'effet de prépolarisation dans les conditions des deux dernières expériences semble donc conduire à la fixation de 130 couches supplémentaires environ. En réalité les nombres monoatomiques indiquées par les courbes (C) et (C') ne correspondent pas aux quantités maxima de Ru réellement déchargées, puisque, avec la prolongation de l'électrolyse, les nouvelles quantités déchargées se trouvent sous une forme pulvérulente, noire et non adhérente.

C'est seulement en opérant avec des cathodes de platine platiné que nous avons pu obtenir des dépôts sans polarisation préalable. Les courbes (A) et (B) de la figure 5 montrent le pourcentage déposé en fonction du temps pour une densité de courant de 15 mA/cm^2, sur deux électrodes qui ont été platinées dans les mêmes conditions. L'allure différente des deux courbes pourrait être due à un traitement ultérieur différent (lavage, séchage, etc.) des électrodes. Nous n'avons observé aucun dépôt spontané sur le platine platiné.

D'autre part, un faible dépôt *spontané* se produit à la température ordinaire sur Pb ($\sim$ 10 % d'une solution 5×10^{-9} N en Ru) et sur Ru ($\sim$ 1,5 % d'une solution 5×10^{-4}) à condition de polariser préalablement l'électrode, tandis qu'il n'y a pratiquement aucun dépôt spontané sur le métal non polarisé. L'expérience montre qu'aucune activité ne passe dans la solution si l'on polarise une électrode de ruthénium marqué dans une solution exempte de Ru et si ensuite on porte cette électrode au contact d'une solution contenant Ru inactif à la même concentration que dans le cas précédent. Ceci semble indiquer que le dépôt spontané sur Ru prépolarisé n'est pas dû à un échange isotopique. Nous n'avons d'ailleurs observé entre 20° et 100° C aucun échange mesurable pendant une heure entre le métal non polarisé et ses ions Ru^{III} en solution 10^{-3} à 10^{-4} N et d'acidité (H_2SO_4) comprise entre 1 et 5 N. Notons toutefois que dans ces expériences la concentration de Ru^{III} était relativement petite; elles n'excluent donc pas un échange faible pour des concentrations plus élevées.

Nous avons enfin remarqué que les potentiels spontanés des métaux (Ru, Pb et Pt) en solution sulfurique sont plus négatifs à la suite d'une polarisation préalable et qu'ils ne reviennent que lentement à leurs valeurs initiales. La vitesse du dépôt spontané sur Ru et Pb semble diminuer au fur et à mesure que le potentiel se rapproche de sa valeur initiale, pour laquelle le dépôt s'arrêté complètement.

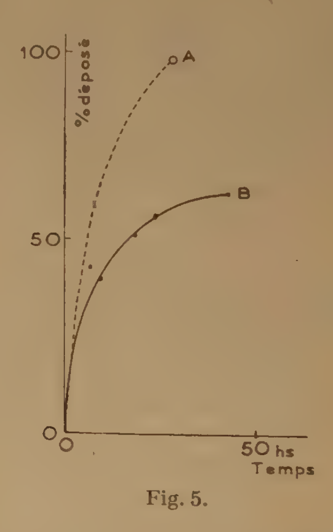


Fig. 5.

Toutes les observations faites précédemment sur la prépolarisation montrent que ses effets doivent être attribués à des changements de l'état de surface de l'électrode et non pas aux modifications de la solution dans laquelle on effectue l'opération. En particulier, ces effets sont conservés, lorsqu'on remplace pour l'électrolyse de Rd-Ru l'acide sulfurique qui a servi pour la prépolarisation par une solution

sulfurique fraîche, et qu'on lave vigoureusement l'électrode.

Pour mieux comprendre la nature de la prépolarisation, nous avons réalisé l'expérience suivante : une lame de palladium a été polarisée cathodiquement dans une solution de H_2SO_4 pendant 2 h avec une densité de courant de 10 mA/cm^2, puis utilisée comme cathode pour l'électrolyse de Rd-Ru. Dans une autre expérience on a pris comme cathode une lame de platine qui a été saturée pendant 48 h par l'hydrogène en la plongeant dans une solution sulfurique traversée par un courant de ce gaz. Les résultats obtenus par ces deux électrolyses sont représentés par les courbes de la figure 6 où A se rapporte

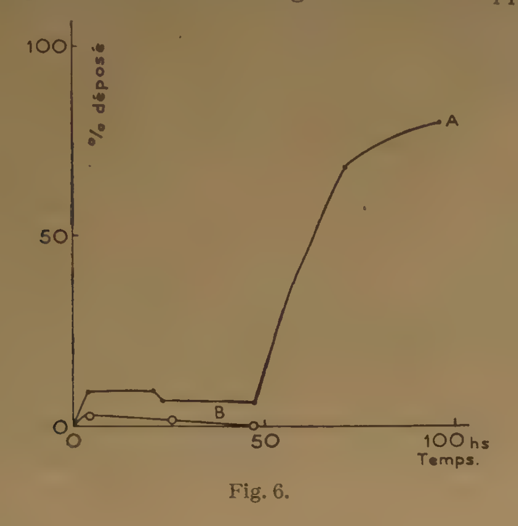


Fig. 6.

au dépôt sur Pd et B à celui sur Pt. Ils sont qualitativement les mêmes que ceux qu'on observe avec Pt et Pb sans ce traitement.

Avant d'essayer d'analyser plus profondément le mécanisme de la polarisation préalable dans notre cas, il sera avantageux d'examiner l'influence de la température sur la vitesse de dépôt de Rd-Ru.

ÉLECTROLYSE A CHAUD

Un autre moyen d'obtenir des dépôts cathodiques de radio-ruthénium par électrolyse de solutions aqueuses de ses sels « simples » est d'opérer à des températures relativement élevées. On peut dans certaines conditions déposer sur une cathode de Pt, Au, etc. pratiquement la totalité de ce radioélément (5×10^{-9} éq. g/l) en solution sulfurique ou chlorhydrique en opérant entre 80° et 100° C.

Nous avons étudié les modalités de ce dépôt en déterminant le potentiel critique à température constante, à l'aide de mesures de la vitesse du dépôt en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. Le milieu généralement choisi a été H_2SO_4 (N).

Les expériences sur Pt ont été effectuées à 80°, 93°, 100° C et, dans des conditions un peu différentes, à 87° C; sur Au à 93° et 100° C. Les résultats sont reproduits dans les courbes des figures 7 et 8 qui donnent les potentiels critiques suivants :

t° C	Potentiel critique en volts, relatifs à l'électrode de calomel saturée	
	Pt	Au
80	— 0,1 (courbe C)	—
87	— 0,05	—
93	— 0,02 (« B)	— 0,4 (B)
100	0,0 (« A)	— 0,12 (A)

L'accroissement rapide du potentiel critique avec la diminution de la température dans le cas de l'or et le fort dégagement d'hydrogène aux potentiels inférieurs à — 0,45V, rendaient très difficiles des expériences à des températures inférieures à 93° C.

Toutes les courbes mettent en évidence une anomalie remarquable qui n'a jamais été signalée jusqu'ici pour d'autres études électrochimiques de radioéléments, mais que nous avons déjà rencontrée pour le dépôt anodique; c'est la brusque diminution de la vitesse de dépôt aux potentiels inférieurs à — 0,45 ou — 0,5 V. Celle-ci n'est pas due à un appauvrissement de la solution en Rd-Ru, puisque, d'après nos mesures, les quantités déposées avant d'atteindre la région de la chute de vitesse n'ont pas dépassé 10 à 25 %. Elle ne peut s'expliquer non plus par une perte anodique sous la forme de RuO_4, puisque les deux compartiments ont été complètement séparés dans notre dispositif.

Pour voir si la diminution n'est pas due à un changement chimique de Rd-Ru de la solution, nous avons électrolysé celle-ci pendant 4 h à — 0,6 V à 100° C, puis remplacé la cathode par une nouvelle lame et électrolysé à la même température mais à — 0,4 V. La vitesse du dépôt était plus grande que précédemment et correspondait à la valeur prévue par la partie ascendante de la courbe A de la figure 7. D'ailleurs, cette diminution semble intéresser seulement la vitesse du dépôt mais non les quantités déposées à l'équilibre. C'est ainsi que la quantité maximum déposée sur Pt à 100° C et — 0,4 V est de 28 %, tandis qu'elle est supérieure à 50 % à — 0,7 V. La grande lenteur du processus à ce dernier potentiel nous a empêchés de continuer l'électrolyse jusqu'au dépôt total correspondant. D'autre part, en effectuant le dépôt à — 0,4 ou à — 0,5 V à 100° C sur plusieurs lames successives, nous avons réussi à épuiser tout le radio-ruthénium de la solution.

Nous pensons que cette anomalie a une origine toute différente de celle que nous avons signalée

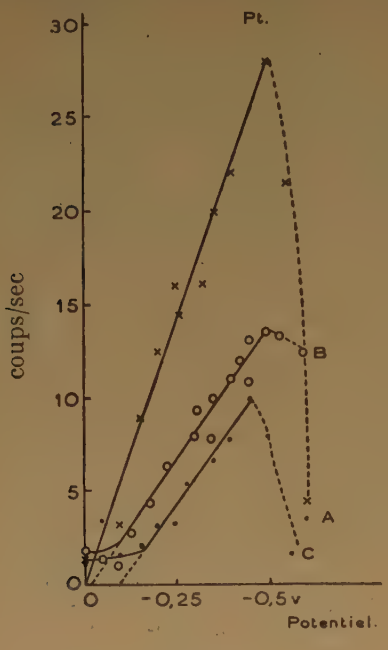


Fig. 7.

pour les dépôts anodiques (formation de RuO_4) et qu'elle est en relation avec le fort fégagement d'hydrogène. Aux potentiels très négatifs toute la surface se couvre alors de bulles gazeuses qui l'isolent des ions de Rd-Ru se dirigeant vers elle ou tout au moins le rendent plus difficilement accessible.

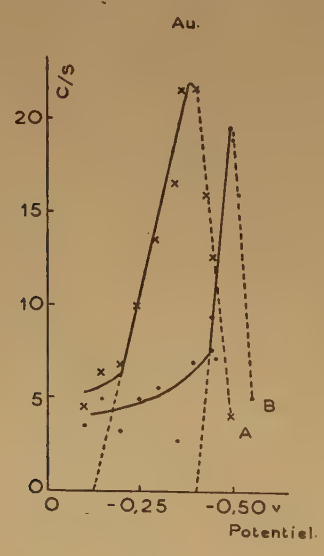
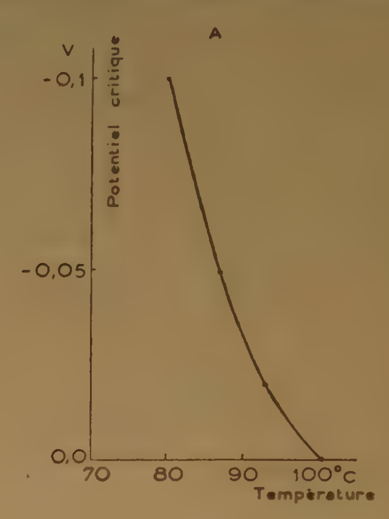


Fig. 8.

Les résultats exprimés par les courbes des figures 7 et 8 permettent de connaître la variation du potentiel critique en fonction de la température. La courbe de la figure 9 A exprime cette variation pour une électrode de Pt. On peut en conclure que pour déposer des quantités appréciables de Rd-Ru à des températures plus basses que 70° C, il faudrait opérer à des potentiels pratiquement irréalisables.

On arrive à la même conclusion en examinant la figure 9, B correspondant au dépôt sur Au. La montée est ici beaucoup plus brusque, ce qui montre que la



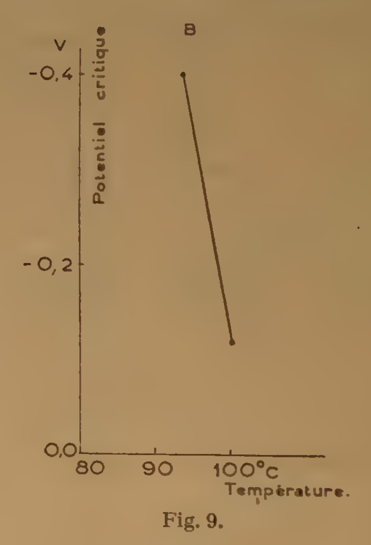


Fig. 9.

température minimum nécessaire pour le dépôt sur ce métal est encore plus élevée que sur le platine.

D'autre part, l'étude du dépôt spontané de Rd-Ru sur Pb à différentes températures donne des résultats analogues. La figure 10 a été obtenue en traçant le dépôt à l'équilibre (exprimé en coups du compteur par seconde) en fonction de la température. Les quantités déposées sont négligeables aux températures inférieures à 65° C et augmentent rapidement au-dessus de cette température.

On peut ainsi définir une « température critique » analogue au potentiel critique pour le dépôt électrolytique ou spontané de Rd-Ru.

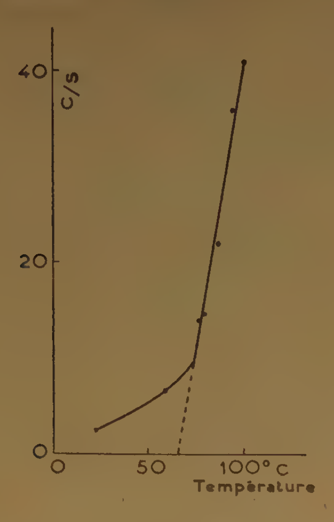


Fig. 10.

Malgré le nombre restreint de nos expériences, celles-ci permettent d'évaluer une énergie d'activation apparente du processus étudié. Il a été montré par F. Joliot (5) pour le dépôt cathodique de Po en milieu acide, puis confirmé par divers auteurs pour d'autres dépôts en solution extrêmement diluée, que la vitesse du processus suit une équation cinétique du premier ordre :

$$kt = \log \frac{a}{a - x}$$

où x est la quantité déposée au temps t et a est l'activité initiale. En admettant cependant qu'au début de l'électrolyse la quantité déposée à un potentiel donné est proportionnelle au temps, l'hypothèse qui est à la base même de la détermination du potentiel critique par mesure de la vitesse du dépôt, on en déduit la constante de vitesse k pour une température et un potentiel donnés. En traçant log k en fonction de 1/T à potentiel constant, on devrait obtenir selon la relation d'Arrhénius ($k = Ae^{-E/RT}$), une droite dont la pente mesure l'énergie d'activation E, si celle-ci ne varie pas avec la température.

Les courbes de la figure 11 tracées de cette façon pour le dépôt sur platine semblent cependant montrer qu'en réalité l'énergie d'activation apportée par la chaleur croît avec la température et d'autant plus que le potentiel est plus négatif. On voit de plus qu'entre 80 et 93° l'énergie d'activation ainsi calculée est d'autant plus élevée que le potentiel est moins négatif : de 7 200 cal/mol pour — 0,45 V elle passe à 17 600 cal/mol pour 0,15 V. Avec l'augmentation de la température, elle devient pratiquement indépendante du potentiel et voisine de 18 500 cal/mol

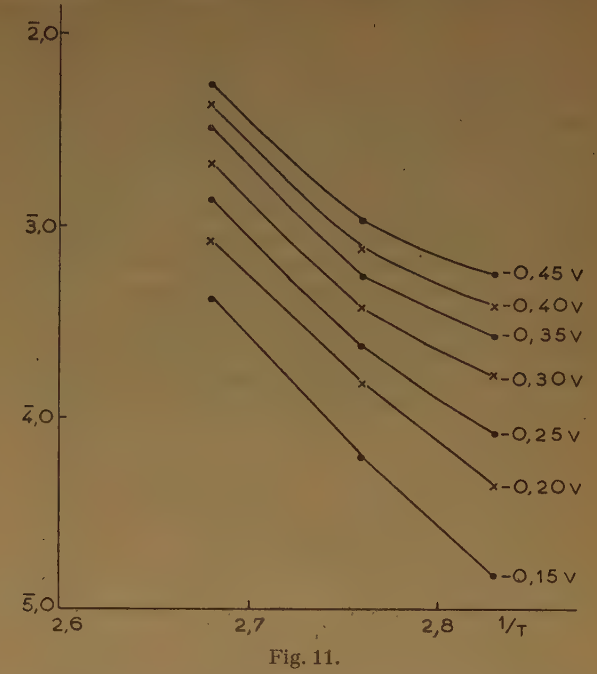


Fig. 11.

(voir figure 12). Tout se passe comme si le processus

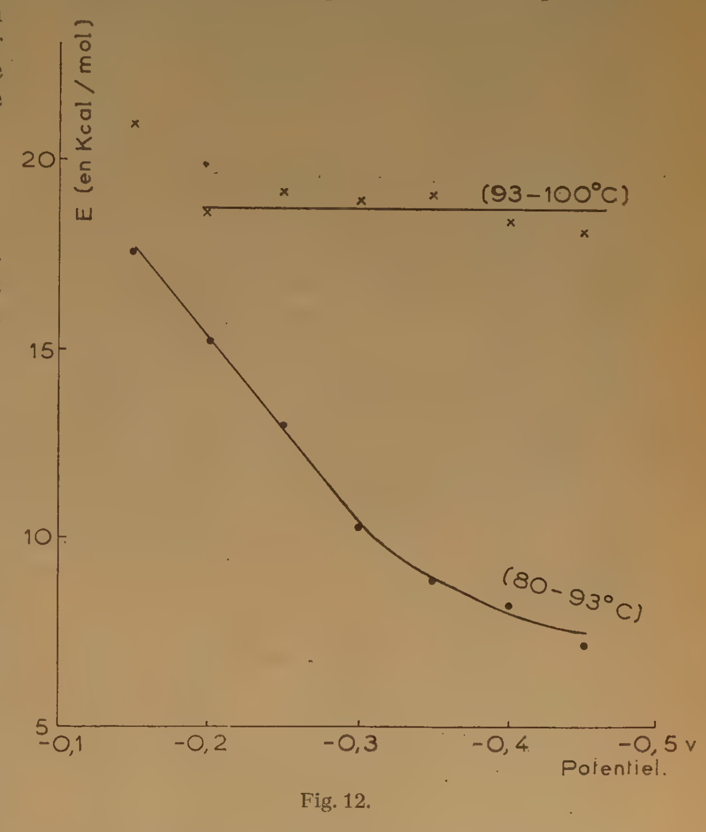


Fig. 12.

global de décharge demandait une énergie qui est de

cet ordre, mais qu'avec l'augmentation de la polarisation, une partie de cette énergie est fournie, aux températures relativement basses, par le courant électrique. Par contre aux températures voisines de 100° C l'énergie thermique apportée est suffisante pour que la décharge puisse se faire avec un minimum de surtension (le potentiel critique à 100° C est égal à + 0,25 V par rapport à l'électrode d'hydrogène normale).

Pour terminer, nous devons noter que les conditions électrolytiques utilisées dans ce travail sont beaucoup plus sévères que celles qui ont été indiquées dans la première partie et qui, selon l'intensité du courant et l'état de valence des ions ruthénium, permettent une réduction graduelle de Ru^{VIII} jusqu'à Ru^{III} en passant par les valences intermédiaires.

DISCUSSION

On pourrait penser que l'effet de la température est analogue à celui de la prépolarisation et consisterait dans la modification de l'état de surface de l'électrode en la rendant plus apte à recevoir les atomes de Rd-Ru déchargés, c'est-à-dire en augmentant le nombre de ses « centres actifs ». L'existence d'une « température critique » de dépôt et la valeur élevée de l'énergie d'activation ($\sim$ 18,5 kcal/mol) semblent cependant contraires à une telle hypothèse. D'après les courbes dépôt/potentiel obtenues précédemment avec divers radioéléments, on peut évaluer l'apport énergétique nécessaire pour couvrir d'une couche monoatomique toute la surface d'une électrode ([6]), c'est-à-dire même les points les moins actifs de celle-ci, à 3 ou 5 kcal/mol. On ne voit pas alors l'origine d'une barrière de 4 à 6 fois plus élevée pour le dépôt d'un métal noble comme le ruthénium sur le platine, avec lequel il forme d'ailleurs facilement divers alliages, et pourquoi ce dépôt ne pourrait pas se faire au-dessous de 65° C. On s'attendrait d'autre part à ce que son dépôt sur un métal électropositif comme le plomb se fasse spontanément, même à la température ordinaire, du moins à l'échelle des indicateurs radioactifs.

Il y a donc lieu de penser que la barrière se trouve du côté de la solution et est due au fait que le ruthénium, précisément parce qu'il est un métal noble, est engagé dans les solutions aqueuses de ses sels dits « simples » à l'état d'ions complexes robustes, anioniques, du type $[Ru(SO_4)_3]^{3-}$ ou cationiques $[Ru(SO_4).xH_2O]^+$. Nous avons d'ailleurs établi à l'aide de quelques expériences de migration dans un champ électrique ([7]), que 40 % des ions de ruthénium en solution H_2SO_4N s'acheminent vers l'anode et sont donc dans un état anionique. Il semble ainsi que la dissociation des ions complexes, étape préalable nécessaire pour la décharge, demanderait une énergie de l'ordre de 18,5 kcal/mol, qui ne pourrait pas être fournie par le courant électrique seul, car le potentiel correspondant serait situé au delà de la décharge de l'hydrogène et c'est ce dernier processus qui serait déclenché à la température ordinaire. En opérant à une température suffisamment élevée, on fournit l'énergie thermique nécessaire pour la dissociation et la formation d'ions simples (ou plus simples) qui se déchargeraient aux divers potentiels selon les modalités connues pour les autres radioéléments; toutefois les densités de courant très élevées, associées au fort dégagement d'hydrogène, introduisent l'anomalie dans l'allure des courbes de vitesse de dépôt qui a été signalée plus haut. Le dépôt spontané sur le plomb dans les solutions chauffées s'explique ainsi également d'une façon immédiate.

En adoptant ce point de vue, la prépolarisation aurait dans le cas de Rd-Ru des conséquences bien plus importantes que pour le dépôt des autres radioéléments étudiés jusqu'ici. Pour ces derniers apparemment elle sert seulement à modifier la distribution des « centres actifs » de la surface dans un sens généralement plus favorable au dépôt, tandis qu'elle faciliterait, de plus, considérablement la dissociation des ions complexes de Rd-Ru. Ceci ne peut se concevoir que si l'on admet l'intervention de l'hydrogène atomique qui se fixe sur la cathode au cours de la prépolarisation. Cette supposition est conforme à nos observations, suivant lesquelles le dépôt spontané sur Pb ou Ru prépolarisé évolue parallèlement au potentiel spontané, et s'arrête lorsque celui-ci revient à sa valeur normale, plus positive que le potentiel du métal prépolarisé. La nécessité soit de cette prépolarisation, soit d'une période d'induction électrolytique assez longue pour le dépôt sans prépolarisation semblent indiquer que la réduction des complexes par l'hydrogène atomique se produit seulement lorsque la concentration superficielle de celui-ci sur l'électrode est suffisamment grande. Il faut alors supposer que cette concentration soit assez rapidement atteinte sur le platine platiné, puisque sur cette électrode le dépôt de Rd-Ru s'effectue sans prépolarisation et sans une période d'induction appréciable. Ceci n'est peut être pas étonnant, étant donnée la grande surface réelle de cette électrode.

Cette interprétation a un caractère purement qualitatif et ne rend pas compte de toutes les observations dans leurs détails. Si on examine de près, par exemple, les courbes des figures 1, 3 et 6 on s'aperçoit que l'allure du dépôt (période d'induction) varie considérablement d'un cas à l'autre. Il semble

notamment que la durée de cette période est plus grande pour le palladium que pour le platine, bien que le pouvoir absorbant de la première électrode pour l'hydrogène soit très supérieure à celui du platine. Ceci est peut être dû au fait connu par ailleurs, que cet hydrogène est partiellement lié au support de Pd et n'est pas tout à fait « libre ». Le comportement de cette électrode diffère de celui des autres métaux examinés aussi dans les expériences à température élevée : la vitesse du dépôt est très faible et irrégulière, de sorte qu'il est difficile de définir dans ce cas un potentiel critique. L'extension des recherches sur d'autres radioéléments nobles permettrait sans doute de mieux comprendre la complexité de ces phénomènes qui intéressent à peine une couche monoatomique déposée.

APPLICATIONS

Les résultats que nous avons obtenus sur l'électrolyse de Rd-Ru nous ont amenés à les étendre sur des solutions beaucoup plus concentrées et à établir des méthodes de préparation de revêtements métalliques de ruthénium pondérable sur diverses surfaces. Les procédés utilisés, les compositions des bains électrolytiques, les techniques de leurs préparations et de la récupération du métal sortent des cadres de cet exposé et seront décrits ultérieurement (*). Nous nous limiterons ici à en indiquer quelques applications pratiques qui ont été déjà réalisées ou qui pourraient être réalisées :

a) **Sources radioactives.**

Les dépôts macroscopiques de ruthénium que nous avons préparés ont été irradiés aux neutrons lents à la pile de HARWELL afin d'obtenir des sources de ^{103}Ru en vue de recherches nucléaires en cours au Laboratoire CURIE. Des sources analogues, mais en quantités impondérables, de ^{103,106}Ru ont été préparées en vue de diverses recherches qui ont été effectuées au cours de ce travail même, notamment sur l'échange isotopique entre le métal et ses ions en solutions. Les sources de ^{106}Ru pourraient trouver diverses applications industrielles et radiothérapeutiques où l'on utilise des rayonnements β de grande énergie.

(*) Voir brevet français pris par le C. N. R. S., M. A. El GUÉBELY et M. HAÏSSINSKY, numéro provisoire P. V. 706 944, 23 janvier 1956.

b) **Dépôts blancs.**

Nous avons obtenu sur différentes surfaces métalliques des dépôts « blanc argent », adhérents, brillants et d'épaisseurs allant jusqu'à 8 mg/cm². A partir d'une épaisseur de 0,2 mg/cm² ces dépôts permettent une protection totale de la surface du support contre l'air, l'humidité et les acides concentrés. Une électrode de cuivre ainsi couverte par le ruthénium n'est pas attaquée par l'eau régale, même après un contact de 10 min. Vus sous le microscope, ces dépôts sont très uniformes.

Le même procédé permet de préparer des microcristaux du métal qui pourraient être utilisés pour diverses études physico-chimiques.

c) **Revêtements colorés.**

Nous avons établi également les conditions qui permettent de réaliser des revêtements minces, soit de teinte homogène, soit de couleurs d'interférence. L'ordre dans lequel celles-ci se suivent au cours de l'électrolyse dépend de la nature de l'électrode. L'épaisseur des dépôts est très faible, de l'ordre de quelques dizaines de microgrammes par cm². Ces dépôts sont également brillants et adhérents et ils n'ont pas été altérés dans l'atmosphère du laboratoire pendant plusieurs mois.

d) **Applications analytiques.**

Nous avons établi deux méthodes radioactives de dosage de ruthénium, basées sur le principe de dilution isotopique et qui dérivent des résultats électrochimiques obtenus au cours de ce travail. La première consiste dans l'oxydation anodique partielle du sulfate de Ru marqué en RuO_4, l'absorption par une solution appropriée et la réduction de celui-ci. La concentration de la solution initiale est déterminée par le poids de Ru distillé et le rapport des activités. La seconde est basée sur une réduction cathodique partielle effectuée à chaud.

***

Nous désirons exprimer nos vifs remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique et au Commissariat à l'Énergie Atomique qui ont mis à notre disposition les moyens matériels qui nous ont permis de réaliser ces recherches.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. A. El Guébely et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 290.

(2) F. Zimmermann et H. Zschiegner. — (à « Baker et Co, Inc ») U. S. A. 2057638, 13 oct. 1936; France, 799251, 10 juin 1936; Grande-Bretagne, 466126, 18 mai 1937; Allemange, 647334, 12 juillet 1937; Canada, 377136, 18 oct. 1938.

(3) J. C. Griess. — *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **10**, 429; M. H. Lietzke et J. c. Griess. — ibid. 434.

(4) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1935, **32**, 119.

(5) F. Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.

(6) M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 79.

(7) M. Haïssinsky. — *Electrochimie des substances radioactives.* Actualités Scientifiques, édit. Hermann, Paris, 1946.

N° 82. — LA DÉCHARGE DES IONS HYDROGÈNE SUR UNE ÉLECTRODE A GOUTTES DE MERCURE, CATALYSÉE PAR LE RUTHENIUM EN SOLUTION EXTRÊMEMENT DILUÉE ; APPLICATIONS ANALYTIQUES

par M. A. EL GUEBELY

[*Laboratoire Curie, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.5.56.)

SOMMAIRE

On a étudié quantitativement la décharge des ions hydrogène sur une électrode à gouttes de mercure, catalysée par le ruthénium en solution aussi diluée que 5×10^{-10}N. Les résultats sont discutés en relation avec la surtension d'hydrogène et les maxima polarographiques. Une méthode de dosage est établie pour la détermination de la concentration de ruthénium jusqu'à la dilution indiquée.

Dans des recherches antérieures sur l'électrochimie du ruthénium (1), nous avons eu à résoudre le problème de dosage de cet élément à l'échelle des indicateurs radioactifs. La complexité des radiations émises par les divers isotopes du radioélément et la contamination de celui-ci par une certaine quantité de ruthénium inactif (qui est la terminaison de trois chaînes dans le processus de fission de ^{235}U) rendent très difficile le dosage par les méthodes radioactives habituelles. En effet, les deux méthodes radiochimiques décrites dans la littérature (2, 3) pour la détermination du rendement de fission du ruthénium présentaient le grave inconvénient pour nous de ne pas tenir compte du ruthénium inactif. Elles sont assez laborieuses et perdent en précision lorsqu'on les applique à des sources de Rd-Ru relativement faibles. Or, Slendyk et Herasymenko ont montré qu'une trace d'un des métaux du groupe du platine, en milieu acide, fait diminuer la surtension d'hydrogène sur une électrode à gouttes de mercure (4-6). Nous avons par conséquent entrepris des recherches polarographiques sur le ruthénium en solution extrêmement diluée, qui nous ont permis de mettre au point une méthode de dosage applicable aux concentrations comprises entre 2.10^{-7} et 5.10^{-10}N.

Selon les observations de Slendyk et Herasymenko la décharge catalytique se manifeste (selon la nature et la concentration du catalyseur) par une, deux ou trois vagues qui se produisent à des potentiels moins négatifs que celui de la décharge ordinaire d'hydrogène. La vague la plus importante, produite par tous les métaux du groupe du platine est située vers — 1 V par rapport à l'électrode de calomel saturée. Les deux autres vagues sont représentées par de petites courbures à — 0,5 et — 0,7 V environ dans la courbe courant-potentiel et ne se manifestent que pour Ru, Rh, et Ir et pour des concentrations élevées de ces éléments. L'effet catalytique est plus prononcé dans le cas du ruthénium, mais aucune étude quantitative n'a encore été faite sur ce métal.

La vague catalytique est influencée, dans une certaine mesure et entre certaines limites, par la concentration des ions hydrogène, ainsi que par la concentration du métal noble. En gardant constante la concentration des ions hydrogène, nous avons suivi la variation de l'effet catalytique en fonction de la concentration des ions de ruthénium.

Technique expérimentale.

Toutes les expériences ont été effectuées en solution de sulfate de Ru^{III}, dans H_2SO_4 0,01 N (Prolabo R.P.) contenant K_2SO_4 0,1 M (Merck pour analyse). Les dilutions et les lavages étaient faits à l'eau tridistillée. La pureté du ruthénium a été assurée par la méthode que nous avons établie pour la préparation du sulfate (1) : élimination de traces possibles d'autres métaux du groupe du platine par traitement chimique approprié et distillation sous forme de RuO_4 qui est absorbé dans H_2SO_4 à 0° C et réduit par SO_2.

Tous les polarogrammes ont été obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, notamment à la température de 25° C et avec un temps de gouttage de 4 secondes. La désoxygénation a été effectuée pendant 15 mn, par un courant d'azote purifié à l'aide de solutions de $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 et de pyrogallate alcalin.

Le mercure étant plus électropositif que le ruthénium, peut déplacer celui-ci de ses solutions. Chaque polarogramme a donc été réalisé avec une solution fraîche. Pour cette même raison on a utilisé une cellule polarographique spéciale (fig. 1), avec réglage

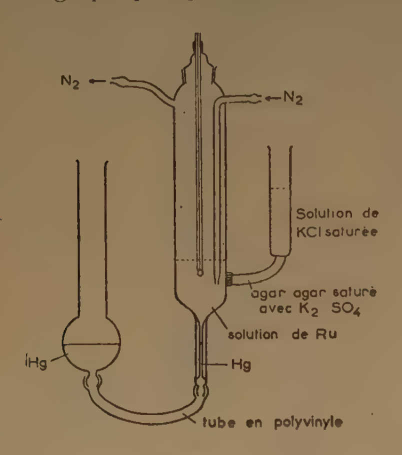


Fig. 1.

du niveau de mercure, qui permet de limiter considérablement la surface de contact avec la solution dans un tube semi-capillaire. L'anode était constituée par une électrode de calomel saturée; le siphon à agar-agar et K_2SO_4 était séparé de la solution par un disque de verre fritté.

Les polarogrammes ont été obtenus à l'aide d'un polarographe Meci à enregistrement automatique. Pour les grandes dilutions de (5×10^{-10} à 10^{-8} éq.g/l) où le courant catalytique est très faible, on a utilisé le système de compensation du courant résiduel, afin d'augmenter la précision des mesures.

Résultats et applications analytiques.

La vague de décharge des ions hydrogène pour la solution de l'électrolyte-support, exempt de Ru, commence à — 1,2 V par rapport à E. C. S. Pour toutes les concentrations étudiées, une seule vague catalytique a été observée autour de — 1,0 V. Cette vague est accompagnée d'un maximum qu'on peut supprimer en ajoutant quelques gouttes d'une solution de gélatine. Le maximum est très peu prononcé aux concentrations de 5×10^{-10} et 10^{-9} éq.g/l et devient d'autant plus important que la concentration en Ru augmente. Le sommet du maximum est très prononcé et correspond à — 1, 125 V, valeur indépendante de la concentration entre 5×10^{-10} et 2×10^{-7} éq.g/l. Il se déplace pour les concentrations plus élevées vers des valeurs plus négatives.

Les expériences sont faites sans supprimer le maximum, afin d'augmenter la sensibilité et la précision des mesures. A 10^{-10} éq.g/l on n'observe aucun effet catalytique. Celui-ci n'est mesurable qu'à partir d'une concentration de 5.10^{-10} éq.g/l. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration de Ru entre 5.10^{-10} et 2×10^{-7} éq.g/l, concentration limite à partir de laquelle l'effet catalytique n'augmente que très peu (fig. 2). La pré-

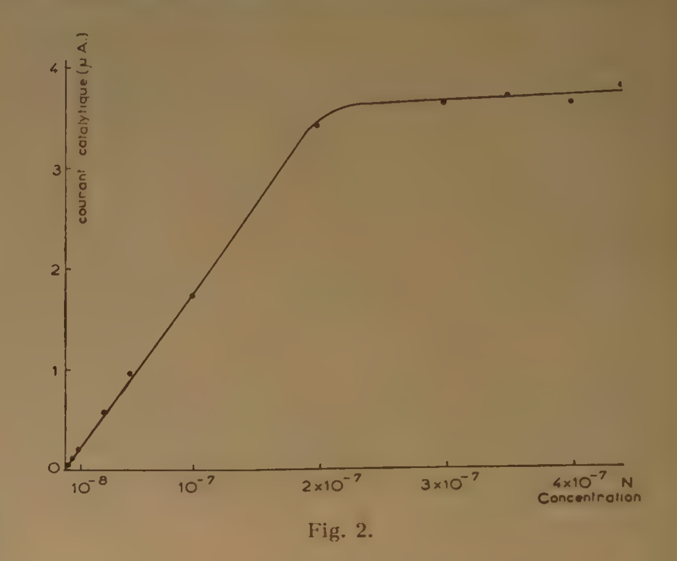


Fig. 2.

cision de cette détermination est de l'ordre de ± 10 % pour 5×10^{-10} et ± 5 % pour 2×10^{-7} éq.g/l. Cette proportionnalité a permis la mise au point d'une méthode de dosage de Ru en solution très diluée. La courbe de la figure 2 a été utilisée comme courbe d'étalonnage, pour doser le ruthénium total d'une solution contenant le radio-élément fourni par la pile de Châtillon. La figure 3 montre les polarogrammes de l'électrolyte-support et d'une solution de Rd-Ru de concentration inconnue. Par comparaison avec la figure 2 la valeur de celle-ci est $6,4 \times 10^{-9}$ éq.g/l.

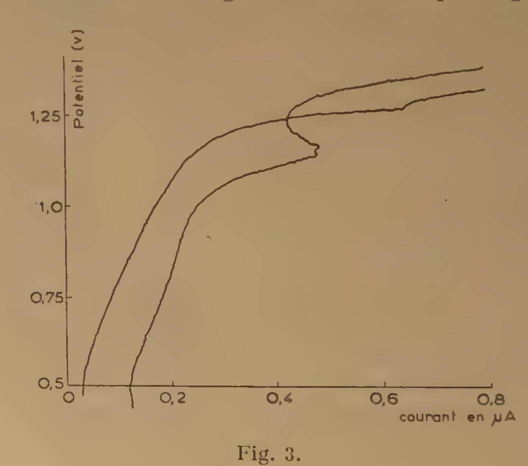


Fig. 3.

D'autre part, la figure 4 montre que la diminution de la surtension d'hydrogène correspondant à la vague catalytique, varie elle aussi avec la concentration de Ru. La diminution est brusque pour les dilutions extrêmes et la surtension devient indépendante de la concentration à partir de $\sim 10^{-7}$ éq.g/l. La diminution maximum de la surtension est de 0,238 V. Aux concentrations intermédiaires, la variation de la diminution est relativement petite. A 5×10^{-10} éq.g/l la diminution de la surtension est de 65 % de sa valeur maximum.

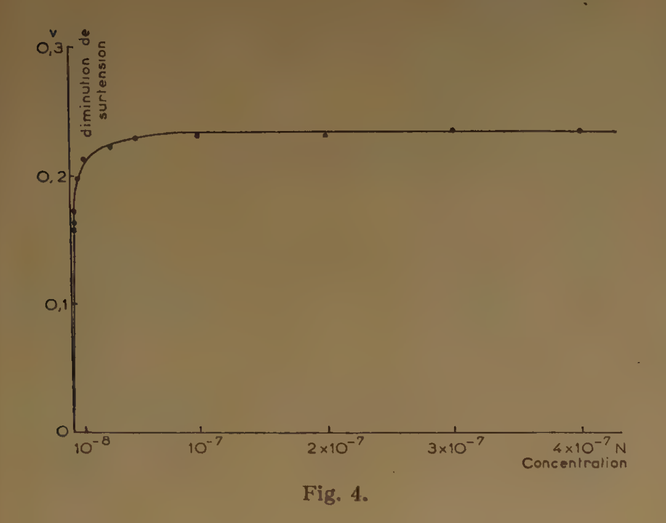


Fig. 4.

Il est également intéressant de remarquer que la vague correspondant à la décharge ordinaire des ions hydrogène se produit, en présence de ruthénium, à un potentiel plus négatif qu'en son absence. Cette augmentation de la surtension croît avec la concentration jusqu'à la valeur de 2×10^{-7} éq.g/l au-dessus de laquelle elle n'augmente pratiquement plus (fig. 5).

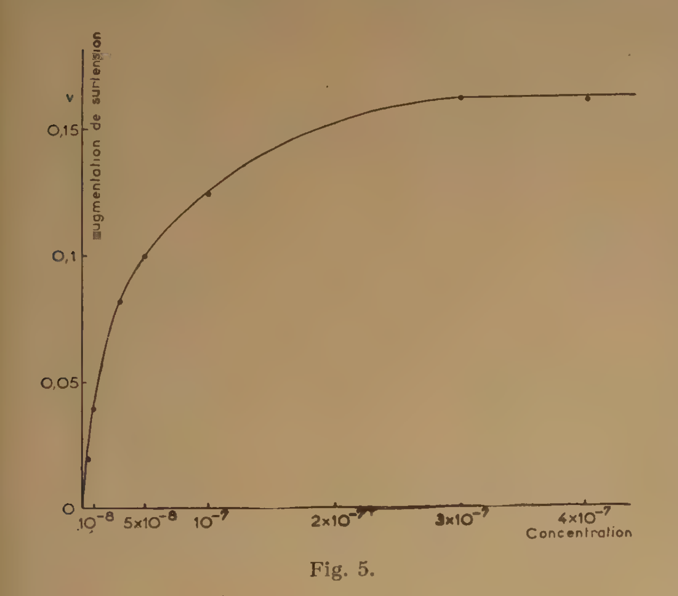


Fig. 5.

Notons enfin que l'addition de quelques gouttes de solution de gélatine supprime à la fois le maximum de la vague catalytique et l'augmentation de la surtension ordinaire.

Discussion des résultats.

On admet généralement que les effets catalytiques ne varient pas avec la concentration du catalyseur. En réalité, cette règle n'est pas toujours valable quand on dépasse une certaine limite de dilution. Ce travail, ainsi que les résultats trouvés par d'autres auteurs ([7]), montrent que dans les solutions extrêmement diluées du catalyseur, l'effet catalytique est, entre certaines limites, proportionnel à sa concentration; ce n'est qu'au-dessus d'une certaine concentration que l'on arrive à un état de saturation.

Quant au mécanisme de la catalyse, on sait que la surtension d'hydrogène est beaucoup moins grande sur une électrode de Ru que sur le mercure. On peut donc supposer que lorsqu'on atteint un certain potentiel négatif, les atomes de ruthénium électro-déposés sur la surface jouent le rôle de centres actifs, facilitant la décharge des ions hydrogène et diminuant ainsi la surtension.

Le domaine de concentration que nous avons exploré est compris entre 10^{-10} et 5×10^{-7} éq.g/l. SLENDYK et HERASYMENKO ont opéré avec des solutions plus concentrées, de 7×10^{-7} à 4×10^{-5} éq.g/l. Ceci explique sans doute le fait que nous avons trouvé une seule vague, tandis que ces auteurs en ont décelé trois. Selon SLENDYK et HERASYMENKO, la première vague, à — 1,0 V environ, correspond à une distribution plus ou moins homogène des atomes de Ru sur la surface de mercure, tandis que les deux autres à la formation d'agrégats polyatomiques et de microcristaux. Très probablement ces derniers stades n'ont pas été atteints dans nos expériences.

Il semble, d'autre part, que l'augmentation de la surtension de la décharge ordinaire sur la surface de mercure non couverte de ruthénium (fig. 5), soit en relation étroite avec les phénomènes des maxima. En effet,

1) En supprimant le maximum par de la gélatine, on supprime au même temps cette augmentation.

2) Les autres métaux nobles, Ir et Pt (entre 10^{-7} et 10^{-6}M), qui ne présentent pas de maxima ne font pas non plus augmenter la surtension.

3) Le maximum est à peine visible dans les solutions de 5×10^{-10} et 10^{-9} éq.g/l de Ru; à ces concentrations, la surtension est pratiquement la même qu'en l'absence de Ru,

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus sur la catalyse de la décharge de l'hydrogène par les métaux nobles indique le rôle important de la nature du catalyseur et de sa concentration dans la formation du maximum. Dans le cas de Rh la vague catalytique est accompagnée d'un maximum. Avec le platine le maximum apparaît pour une concentration minimum de 10^{-6}M (en milieu HCl N). Avec le ruthénium, selon nos propres observations, l'importance du maximum croît avec la concentration. Il est à peine discernable à 5×10^{-10} éq.g/l et devient d'autant plus prononcé que la concentration en Ru augmente. Il semble donc nécessaire, dans l'étude des maxima, de tenir compte de la nature du catalyseur et de sa concentration.

***

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à M. Haïssinsky, dont l'encouragement et l'aide constants sont à la base de ce travail. Je remercie également MM. Semerano et Lanza pour l'hospitalité et les conseils qu'ils m'ont accordés au Laboratoire de Chimie Physique de Padoue, au cours du stade préliminaire de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. A. El Guébely et M. Haïssinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 290; *ibid.*, **53**, 1956, 742.

(2) M. A. Melnick. — *U. S. Atomic Energy Commission, L. A-1566, Collected radiochemical procedures*, 1953, **1**, p. 123.

(3) W. H. Hardwick. — *A. E. R. E.* C. R., 1953, 1180.

(4) I. Slendyk. — *Coll. Trav. Chim. Tchéc.*, 1932, **4**, 335.

(5) I. Slendyk et P. Herasymenko. — *Z. Physik Chem.* A, 1932, **182**, 223.

(6) P. Herasymenko et I. Slendyk. — *Coll. Trav. Chim. Tchéc.*, 1933, **5**, 479.

(7) I. M. Kolthoff et J. Lingane. — « *Polarography* », 1951, **1**, 238.

N° 83. — AVANTAGES DES CATHODES EMETTRICES DE CARBONE EN PRÉSENCE DE GAZ OXYGÉNÉS

par X. DUVAL, P. LE GOFF et R. VALENTIN

[*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Faculté des Sciences, Nancy.*]

(*Manuscrit reçu le* 26.5.56).

Les cathodes utilisées dans les jauges à ionisation et les sources ioniques de spectromètres de masse sont généralement en tungstène, en dépit des nombreux inconvénients résultant de leur emploi en présence de gaz oxygénés. Le carbone présente par rapport au tungstène certains avantages qui nous ont conduit à comparer les caractéristiques de ces deux matériaux.

Les valeurs des courants électroniques employés varient notablement suivant les appareils; mais pour raisonner sur des exemples concrets, on a conduit les calculs (dont les résultats sont donnés dans le tableau ci-joint) en choisissant deux valeurs, à savoir : 1 mA/cm² et 100 mA/cm² : la première de ces valeurs correspond à l'ordre de grandeur des intensités utilisées en spectrométrie de masse et la seconde dans les jauges à ionisation.

Intensité électronique	1 mA/cm²			100 mA/cm²		
Nature de la cathode	Carbone	Tungstène nu	Tungstène recouvert d'oxygène	Carbone	Tungstène nu	Tungstène recouvert d'oxygène
T° K	2 000°	2 000°	2 220°	2 480°	2 390°	2 500°
Vitesse d'évaporation en $g.cm^{-2}.sec^{-1}$	3.10^{-11}	$\sim 1.10^{-18}$	$\sim 3.10^{-15}$	1.10^{-7}	1.10^{-12}	$\sim 3.10^{-11}$
Vitesse d'oxydation en $g.cm^{-2}.sec^{-1}$ par l'oxygène sous 5.10^{-5} mm Hg	$3{,}6.10^{-10}$	$1{,}8.10^{-7}$	$2{,}8.10^{-7}$	$(3{,}6.10^{-10})$	$3{,}6.10^{-7}$	4.10^{-7}
Temps en heures au bout duquel le diamètre d'un filament de (0,1 mm de diamètre) est réduit de 10 % : — par *évaporation seule*	7 300	3.10^{12}	1.10^{9}	2,2	3.10^{6}	1.10^{5}
— par *oxydation seule* (dans l'oxygène sous 5.10^{-5} mm Hg)	610	15	10	610	7,5	7

Etant donné l'incertitude de plusieurs données expérimentales qui sont à la base de ces calculs, il convient de ne comparer que les ordres de grandeur des résultats.

1° Les constantes de l'émission électronique du tungstène *pur* dans *le vide*, sont bien connues [1,2] : le potentiel de sortie est de 4,58 volts et le terme préexponentiel de l'équation de RICHARDSON est : $A = 45$ amp. $cm^{-2}.T^{-2}$. On trouve ainsi : 1 mA/cm² à 2 000°K et 100 mA/cm² à 2 390° K. On admet généralement que la rupture d'un filament de tungstène a lieu quand son diamètre est réduit de 10 % par évaporation [1]; on calcule ainsi, pour un filament de 1/10 mm de diamètre, une « durée de vie » de l'ordre de 3.10^{6} h à 2 390° K, qui est beaucoup plus longue que celle observée pratiquement; les ruptures ne sont donc habituellement pas le fait de l'évaporation mais sont plutôt dues à la fragilité du tungstène recristallisé par chauffage prolongé à cette température.

L'émission électronique du carbone *pur* dans *le vide*, suit à peu près les mêmes lois que celle du tungstène : le potentiel de sortie est de 4,34 volts et la constante $A = 30$ amp. cm^{-2}. T^{-2} [3]. Les températures nécessaires sont donc à peu près les

mêmes que pour le tungstène, soit 2 000° K pour 1 mA/cm² et 2 480° K pour 100 mA/cm². L'évaporation du carbone est par contre beaucoup plus rapide que celle du tungstène, ce qui semblerait conduire à une valeur très faible de la « durée de vie » telle qu'elle est définie plus haut : toutefois le carbone ne subit à ces températures aucune recristallisation pouvant entraîner une modification de ses propriétés mécaniques et celles-ci restent constantes même après une évaporation importante du filament.

2° En présence de pressions même très basses (10^{-5} mm Hg) d'*oxygène* ou de vapeur d'eau, l'émission électronique du tungstène *diminue considérablement* [4]. Pour retrouver les émissions de 1 mA et de 100 mA/cm², il faut porter le filament respectivement à 2 220° K et à 2 500° K. Ce phénomène est dû à l'apparition à la surface du tungstène d'un film d'atomes d'oxygène fortement chimi-sorbés [5]. Outre l'instabilité de l'émission électronique qui résulte de ce phénomène, on constate que les filalents utilisés dans ces conditions se rompent au bout de quelques heures de fonctionnement. Or on peut calculer que même à 2 500° K, la vitesse de vaporisation du tungstène est encore négligeable et la rupture doit donc être due à une oxydation du métal avec vaporisation de l'oxyde. De fait, la fraction des collisions efficaces, dans la réaction :

$$O_2 + W - O \rightarrow WO_3,$$

est de l'ordre de 0,1 à partir de 2 000° K [5] et les « durées de vie » calculées comme ci-dessus et pour une pression d'oxygène de 5.10^{-5} mm Hg sont bien de l'ordre d'une dizaine d'heures (cf. tableau) (*).

Comme l'un de nous l'a montré [6], l'émission électronique du *carbone* est au contraire *absolument inaffectée* par la présence d'oxygène : ceci doit être considéré comme l'une des preuves qu'il ne peut pas exister de couche d'oxygène adsorbé à la surface du carbone, du moins à ces hautes températures. La fraction de collisions efficaces dans la réaction : $O_2 + 2C \rightarrow 2CO$, n'est que de 5.10^{-4} à partir de 1 800° K environ [7], de sorte que la *vitesse d'oxydation* d'un filament de carbone (exprimée en gr/cm^{-2} sec^{-1}) est de 500 à 1 000 *fois plus faible* que celle d'un filament de tungstène sous la même pression d'oxygène. La « durée de vie » d'un filament de carbone a donc une valeur acceptable (cf. tableau).

3° Au contact de tungstène porté à plus de 2 000°K, les hydrocarbures à très basse pression se décomposent avec une vitesse très variable suivant leur nature; ils donnent du carbone qui se dissout dans le métal [8]. Le taux de carburation d'un filament n'a que peu d'influence sur son émission électronique mais il modifie considérablement sa résistivité, ce qui oblige à ajuster constamment le courant de chauffage; de plus le filament devient peu résistant aux chocs et aux efforts de traction.

Aucun de ces inconvénients n'existe dans le cas du carbone, car on a pu montrer [10,11] que la plupart des composés organiques usuels ne subissent *aucune décomposition* mesurable au contact de filaments de carbone *lisses*, même à ces hautes températures (*).

4° Quand un ruban de tungstène préalablement carburé est chauffé en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, le carbone dissous dans le métal réagit avec le film d'oxygène adsorbé [9]; cette décarburation est *très rapide*, puisque, à partir de 1 800° K, *toute* molécule d'oxygène ou d'eau qui frappe la surface est consommée. Dans tous les cas où un filament de tungstène est chauffé en présence à la fois d'oxygène (ou de vapeur d'eau) et d'hydrocarbure, il y a compétition entre les réactions de carburation (par décomposition du carbure) et de décarburation (par le composé oxygéné). La fraction de surface recouverte d'oxygène, et donc l'émission électronique globale du filament, dépendent de l'importance relative de ces deux processus. Ces phénomènes jouent particulièrement au cours des chauffages « sous vide » des filaments de jauges à ionisation et de spectromètre de masse : la vapeur d'eau se désorbant des parois et les vapeurs organiques provenant des joints et des pompes réagissent sur le filament. Grâce à un montage comportant deux filaments indépendants [12,13], on a pu montrer que le CO observé dans le spectre de masse résiduel doit provenir essentiellement de cette réaction et non pas d'une désorption des parois.

Avec un filament de carbone aucun de ces phénomènes perturbateurs n'est à craindre, puisque la combustion du carbone dans l'oxygène est très lente (voir plus haut) et qu'elle est encore 8 fois plus faible dans H_2O et 70 fois dans CO_2 [14] (**).

A titre d'exemple, nous avons remplacé, depuis un an, un filament de tungstène par un filament de

(*) La durée de vie sous une pression différente de 5.10^{-5} mm Hg se calcule aisément, sachant que la vitesse de la réaction d'oxydation est proportionnelle à la pression d'oxygène.

(*) La présence d'hydrogène diminuerait également l'émission électronique du tungstène [1]. Par contre, l'émission du carbone ne subit aucune modification [6].

(**) Certains auteurs ont utilisé des cathodes en *tantale*; le potentiel de sortie du métal pur est 4,1 volts et la constante A = 37 amp.cm^{-2}T^{-2} [15]. On obtient donc 1mA/cm² à 1770° K et 100 m A / cm² à 2160° K. En présence d'oxygène l'émission électronique subit encore une baisse importante, mais qui serait plus faible que celle subie par le tungstène [16].

Par ailleurs le tantale est nettement plus volatil que le tungstène [2,14] : sa vitesse d'évaporation n'est que dix fois plus faible que celle du carbone.

Enfin le tantale est très réactif vis-à-vis de la plupart des gaz (utilisation comme « getter ») et par conséquent il ne semble présenter aucun avantage marqué sur le tunsgtène [1].

carbone dans un spectromètre de masse précédemment décrit [12] et consacré à l'étude des réactions d'oxydation hétérogène de vapeurs organiques [9,10]. Ce filament de carbone (filament de lampe à incandescence, gracieusement fourni par les Établissements PLANCHON, Paris) a un diamètre de 0,24 mm et une longueur libre de 10 mm. Il est maintenu à chaque extrémité par une lame en acier qui l'applique dans une gorge de 4 mm de long tracée sur la face plane d'un petit bloc métallique; pour un courant électronique total de 45 micro-amp le courant de chauffage est de 1,3 amp et la tension aux bornes de 8 volts.

Les observations recueillies répondent entièrement aux prévisions énumérées plus haut :

— La diminution de diamètre du filament est encore à ce jour à peine mesurable, alors que le filament de tungstène précédemment utilisé se rompait de nombreuses fois en une année.

— L'émission électronique est parfaitement indépendante de la nature et de la pression partielle de n'importe quel gaz utilisé.

— Le pic 28 (dû à CO) autrefois présent dans le spectre résiduel, a totalement disparu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. BIGUENET. — *Les Cathodes Chaudes*, Paris 1947.
(2) W. H. KOHL. — *Material Technology for Electron Tubes*, New-York, 1951.
(3) A. L. REIMANN. — *Proc. Phys. Soc.*, 1936, **50**, 496. voir aussi :
G. GLOCKLER et J. W. SAUSVILLE. — *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **95**, 292.
H. F. IVEY. — *Phys. Rev.*, 1950, **76**, 567.
(4) I. LANGMUIR. — *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 390.
(5) I. LANGMUIR. —*J. A. C. S.*, 1913, **35**, 105, et 1915, **37**, 1139.
(6) X. DUVAL. *C. R.*, 1952, **234**, 208.
(7) X. DUVAL. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 339; *Annales de Chim.*, 1955, **10**, 903.
(8) P. Le GOFF et M. LETORT. — *C. R.*, 1954, **239**, 970.
(9) P. Le GOFF et M. LETORT. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**; sous presse (communication à la 6e réunion annuelle de la Société de Chimie Physique, Paris, juin 1956).
(10) P. Le GOFF et R. VALENTIN. — (à paraître).
(11) R. GOMER et L. MEYER. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1370.
(12) P. Le GOFF. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 369.
(13) J. BLEARS.— *J. Scien. Instrum. Supplement n° 1 « Vacuum Physics »*, 1951, p. 36.
(14) F. BOULANGIER. — *Thèse. Nancy* (1956).
(15) M. D. FISKE. — *Phys. Rev.*, 1942, **7**, 513.
(16) E. LEGER. — *Can J. Phys.*, 1955, **33**, 74.
L. P.BLANCHARD.. — *Thèse de Doctorat.* Université Laval, Quebec, 1956.

N° 84. — LES SPECTRES INFRAROUGES DES ACIDES BENZÈNE- ET TOLUÈNE-SÉLÉNINIQUE ET DE L'ACIDE SELÉNIEUX

par Mlle SNEGULKA DETONI et M. DUŠAN HADŽI

[Institut de Chimie de l'Université et Institut « Boris Kidrič »,

Académie des Sciences, Ljubljana.]

(Manuscrit reçu le 17.4.56).

SOMMAIRE

Une étude des spectres infrarouges des acides benzène- et toluène-séléniniques dans l'état solide, accompagné des spectres de l'acide benzène-séléninique deuterée et des sels des deux acides, a permis de localiser les bandes ν(OH) vers 2 740, 2 270 et 1650 cm^{-1}, les bandes δ(OH) vers 1 330 et 930 cm^{-1}, la bande ν(Se = O) vers 828, et la bande ν(Se — O) vers 700 cm^{-1}. On a fait une comparaison entre les bandes caractéristiques des groupements acide sulfinique et acide séléninique avec un regard spécial sur le caractère des liaisons Se = O et S = O. Dans le spectre de l'acide sélénieux, on a fait les attributions de bandes comme suit : ν(Se = O) 854 cm^{-1}; ν_s(Se — O) 661 cm^{-1}; ν_{as}(Se — O) 412 cm^{-1}; ν(OH) 2 940 et 2 290 cm^{-1}; δ(OH) 1 180 et 1 134 cm^{-1}.

INTRODUCTION

Dans un mémoire récent (1), nous avons présenté les preuves spectroscopiques de la structure I des

$$RS\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

acides sulfiniques. Une étude du comportement de l'acide benzène-sulfinique en solution nous a permis de conclure que cet acide se trouve en solution modérément diluée sous forme de chaînes, formées par association par liaisons hydrogènes. Ce type d'association paraissait probable aussi pour l'acide cristallisé. La structure analogue et le même type d'association ont été trouvés (2) pour l'acide benzène-séléninique par l'étude des diffractions des rayons X.

D'après McCullough, l'atome du sélénium se trouve au sommet d'une pyramide dont les arêtes sont formées par les deux liaisons Se — O et la liaison Se — C. Les deux premières ne diffèrent que peu en longueur (1,765 et 1,707 Å). Les molécules de l'acide sont associées en chaînes par des liaisons hydrogènes très fortes, la distance entre les atomes d'oxygène, formant une liaison, étant de 2,52 Å. Nous nous sommes proposés de faire une étude spectroscopique des acides séléniniques qui nous permettrait de comparer les caractéristiques des liaisons S = O et Se = O dans les composés analogues. Dans ce but, nous avons enregistré les spectres infrarouges des acides benzène- et toluène-séléniniques ainsi que de leurs sels sodiques. Également, nous avons enregistré le spectre de l'acide benzène-séléninique deuteré et nous avons ajouté l'acide sélénieux à titre de comparaison (IIe Partie). Les substances ont été étudiées à l'état solide seulement, manque de solubilité dans les solvants appropriés.

I. — LES SPECTRES DES ACIDES BENZÈNE- ET TOLUÈNE-SÉLÉNINIQUES

Les spectres de l'acide benzène-séléninique et toluène-séléninique contiennent les mêmes bandes caractéristiques, jusqu'aux différences provenant du type de substitution de l'anneau benzénique. Il n'est pas difficile à distinguer les bandes qui ont leur origine dans les vibrations de la partie aromatique de la molécule, de celles du groupement acide, les dernières étantes très fortes et assez larges. On est aidé aussi par les déplacements observés après l'échange isotopique et la formation des sels, les bandes aromatiques restantes peu affectées par ces opérations. Comme vibrations du groupement acide séléninique, sans éléments de symétrie d'ailleurs, on peut s'attendre à trouver trois vibrations du groupe OH, une de valence et deux de déformation, ensuite trois vibrations de valence des atomes lourds, qu'on peut décrire approximativement comme vibrations

des groupes Se = O, Se — O et C — S, ainsi que trois vibrations de déformation des angles de la pyramide.

Les bandes du groupe hydroxylé.

La partie du spectre entre 3 000 et 1 600 cm^{-1}, où on doit chercher la bande ν (OH), contient deux bandes très fortes et larges, les centres desquelles sont près de 2 270 et 1 660 cm^{-1}, ainsi qu'une bande plus faible à 2 720 cm^{-1} (*). Toutes les trois bandes sont déplacées ensuite à l'échange isotopique de l'hydrogène acide, et on les retrouve à 1 970, 1 730 et 1 248 cm^{-1}. La dernière bande paraît assez faible en comparaison avec celle près de 1660 cm^{-1} supposée analogue.

Par conséquence, toutes les trois bandes dérivent des vibrations ν(OH) fortement déplacées comme effet de la liaison hydrogène. La cause de l'apparition des bandes multiples ν(OH) nous paraît particulièrement intéressante. Nous avons trouvé antérieurement deux bandes ν(OH) chez les acides sulfiniques (1), et nous avons attribué le dédoublement au couplage entre les vibrations identiques des groupes hydroxylés d'une chaîne polymère. La séparation entre les bandes paraissait grande, compte tenu que les groupes OH ne sont pas directement liés entre eux. Dans le cas des acides séléniniques la séparation est encore plus grande, ce qui fait cette explication peu probable. L'existence des liaisons hydrogènes inégales pourrait causer l'apparition de deux bandes OH comme c'est le cas chez l'acide sélénieux (voir IIe Partie), mais cette cause est exclue dans le cas de l'acide benzène-séléninique en raison de la symétrie de la maille élémentaire. On pourrait penser au dédoublement causé par le mouvement du proton entre deux positions minimum d'énergie potentielle, mais dans ce cas la substitution par deutérium devrait réduire considérablement la séparation entre les deux bandes. En fait, on trouve la séparation 2 270 — 1 660 = 610 cm^{-1} chez l'acide benzène-sélénniique simple, et 1 730 — 1 250 = 480 cm^{-1} chez l'acide deuteré. Chez l'acide benzène-sulfinique, on trouve similairement les séparations 410 et 230 cm^{-1}, ce qui est une différence assez petite. La possibilité que la bande de plus petite fréquence soit une bande de différence entre ν(OH) et une autre vibration de basse fréquence peut être exclue par l'effet que le refroidissement de la substance jusqu'à — 150° C avait produit sur l'intensité de cette bande, car nous avons observé même une augmentation d'intensité par conséquence de ce traitement.

(*) Nous citerons au cours de cet article d'abord les nombres d'onde des bandes de l'acide benzène-séléninique, et ensuite (entre parenthèses) celles de l'acide toluène-séléninique. En cas d'identité des positions, nous ne donnerons qu'un numéro.

Notons encore que l'existence de deux bandes ν(OH) considérablement séparées n'est pas limité aux acides sulfiniques et séléniniques. Nous les avons observées chez la 3-hydroxy tropone (3), l'acide aspergilique (3), certains quinones monoximes (4) et chez 4-hydroxypyridine-N-oxyde (3). Le dédoublement paraît être lié à la nature même des liaisons hydrogènes fortes, et nous espérons consacrer à ce problème un mémoire futur.

Il est bien à regretter que l'insolubilité des acides séléniniques dans les solvants appropriés rend impossible l'étude de leurs spectres en solution. Cependant, il était possible d'enregistrer les spectres des acides fondus (figure 1 C), à l'aide d'une cellule à

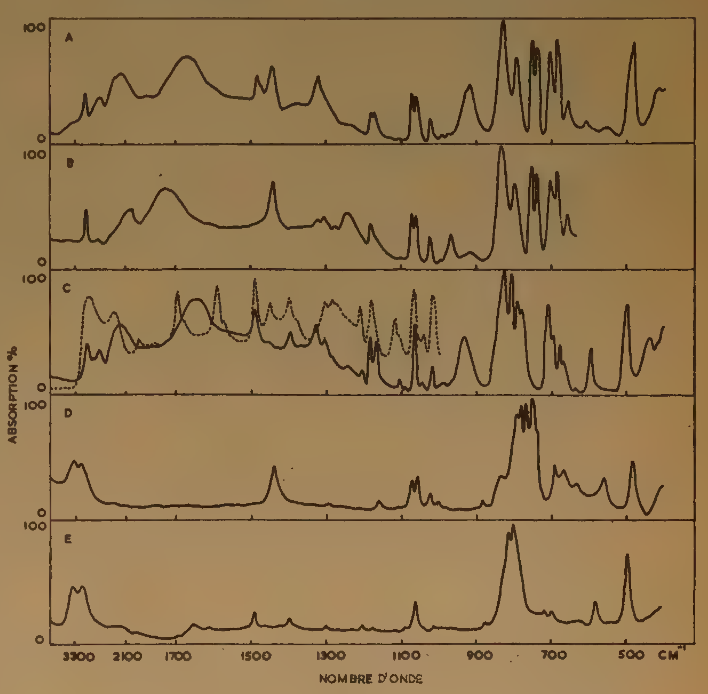


Fig. 1. — Spectres infrarouges des acides et sels séléniniques.
A, acide benzène-séléninique; B, le même, deutéré; C, acide toluène-séléninique (trait solide : cristallin, pointillé : fondu); D, sel sodique de l'acide benzène-séléninique, E, sel sodique de l'acide toluène-séléninique.

chauffage électrique. On remarque particulièrement bien la différence chez les bandes ν(OH) qui sont caractérisées à l'état liquide par des nombres d'onde plus grands, c'est-à-dire 2 940 et 2 470 cm^{-1}. Ceci prouve que les effets coopératifs de l'état cristallin jouent un rôle non négligeable dans la formation des liaisons hydrogènes si fortes. Ces effets augmentent probablement avec la longueur de la chaîne formée par association; rappelons ici qu'on trouve dans les spectres des acides sulfiniques solides les bandes

ν(OH) vers 2 790 et 2 340 cm^{-1}, tandis qu'elles reculent en solution vers 2 900 et 2 500 cm^{-1}.

Ce n'est pas difficile de trouver les deux bandes de déformation du groupe hydroxylé en comparant les spectres de l'acide benzène-séléninique simple et deutéré (figure 1 A, B).

C'est la bande moyenne à 1 322 cm^{-1} qui se déplace vers 968 cm^{-1} et la bande forte à 920 cm^{-1} qui se déplace hors de la région observée. On trouve des bandes analogues dans le spectre de l'acide toluène-séléninique (1 328 et 932 cm^{-1}). Les positions des bandes δ(OH) correspondent assez bien à celles observées dans le cas des acides sulfiniques, à part les bandes près de 900 cm^{-1}, lesquelles étaient couvertes par les bandes fortes et larges de la vibration de valence S — O.

Les bandes Se = O et Se — O.

Vers le côté de petits nombres d'onde, on trouve une bande très forte à 828 cm^{-1}, accompagnée d'une plus petite à 792 cm^{-1}. La forte bande appartient sans doute à la vibration qu'on peut décrire assez bien comme vibration de valence Se = O. Il n'y a pas beaucoup de données dans la littérature qu'on puisse prendre comme références pour la position de cette bande. GERDING, SMYTH et WESTRIK (5) attribuent la bande à 955 cm^{-1} dans le spectre du chlorure de selenoyle à cette vibration. Ensuite, BARNARD, FABIAN et KOCH (6) dans leur étude des sulfoxydes et sulfones mentionnent aussi la bande à 838 cm^{-1} dans le spectre du diphényl-sélénoxyde comme dérivée de la vibration de valence Se = O. Le spectre de l'acide sélénieux qui est analysé plus en détail dans la Partie II, montre une bande forte vers 854 cm^{-1}, qu'on peut attribuer aussi à la vibration ν(Se = O).

A ce moment, ce serait intéressant de faire une comparaison entre les constantes de force des liaisons S = O et Se = O dans les composés analogues. Malheureusement, nous ne connaissons pas les fréquences de vibration de ces groupes dans les acides sulfiniques et séléniniques monomères, mais seulement dans les acides associés. On doit s'attendre que les liaisons hydrogène fortes qu'elles le sont dans ces composés, produiront des réductions considérables de fréquence. Nous pouvons nous tirer de cette difficulté en se rapportant au nombre d'onde de la vibration de valence du groupe S = O de l'ester sulfinique, qui est de 1 130 cm^{-1}. Ainsi nous devons réduire le nombre d'onde de la bande ν(S=O) et ν(Se = O) pour 80, et puis calculer la constante de force d'après la formule $f = 4\pi^2\mu c^2\nu^2$, considérant les groupes Se = O et S = O comme des oscillateurs diatomiques. Cette approximation est justifiée dans le cas où il y a très peu de couplage entre le groupement en question et le reste de la molécule. Ajoutons encore les couples diphénylsulfoxyde et diphénylsélénoxyde, ainsi que $SOCl_2$ et $SeOCl_2$ (tableau I) et nous remarquerons nettement la diminution de la constante de force en allant du soufre au sélénium. Ceci est bien en accord avec la diminution de l'électronégativité des éléments en descendant un groupe du système périodique. Notons encore que la substitution de l'halogène paraît augmenter la constante de force de la liaison Se = O, un effet qui est connu aussi bien chez les groupements S = O que C = O.

TABLEAU I

Acides sulphiniques ($\nu_{S=O}$ -80 cm^{-1})	1 130 cm^{-1}	8,0.10^5 dyn/cm
Acides séléniniques ($\nu_{Se=O}$-80 cm^{-1})	910	6,5
diphénylsulfoxyde (6)	1055	6,9
diphénylsélénoxyde (6)	838	5,5
$SOCl_2$(7)	1238	9,3
$SeOCl_2$ (5)	955	7,1

L'origine de la bande à 792 cm^{-1} laquelle accompagne la bande principale ν(Se = O) est assez obscure. C'est bien tentant de l'amener à la même cause que le dédoublement des bandes ν(OH), c'est-à-dire aux effets de la liaison hydrogène, mais il est possible que le dédoublement de la bande ν(Se = O), d'ailleurs relativement petit, soit causé par les interactions avec les vibrations des autres groupements identiques dans la chaîne, ou par le couplage avec les vibrations externes de la maille. Remarquons ici que les bandes appartenant aux vibrations de la partie aromatique paraissent dédoublées eux aussi, ce qu'on peut particulièrement bien observer chez la bande près de 750 cm^{-1} de l'acide benzène-séléninique.

D'après la structure établie des acides séléniniques on doit s'attendre encore à une bande de vibration de valence de la liaison plus longue Se — O. On remarquera (figure 1 D) que dans le spectre du sel sodique de l'acide benzène-séléninique, la bande à 691 cm^{-1} a remplacé les bandes à 705 et 687 cm^{-1} du spectre de l'acide. De même, on ne retrouve plus dans le spectre du sel de l'acide toluène-séléninique la bande à 708 cm^{-1}, qui était forte dans le spectre de l'acide même. Au contraire, les bandes γ(CH) près de 700 et 750 cm^{-1} (benzène monosubstitué) et près de 800 cm^{-1} (para-disubstitué) gardent leur place aussi bien dans les spectres des acides que de leurs sels. Ainsi, on peut localiser la bande de vibration de valence (Se — O) vers 700 cm^{-1}. Particulièrement dans le cas de l'acide benzène-séléninique, c'est la bande à 705 cm^{-1} qui correspond à cette vibration, car elle se déplace de 5 cm^{-1} vers les nombres d'onde plus petits après l'échange isotopique.

Vers la limite de la région spectrale accessible à l'optique en KBr, nous trouvons encore deux bandes qui originnent dans les vibrations du groupement

acide séléninique, c'est-à-dire 424 (438) et (401) cm^{-1} (le sommet de la dernière bande de l'acide benzène-séléninique est déjà hors de la région accessible). La première de ces deux bandes dérive peut-être d'une déformation de l'angle de la pyramide, car elle n'est pas présente dans les spectres des sels, tandis que la seconde pourrait être attribuée à la vibration ν(Se — C). Les deux autres bandes fortes caractéristiques de cette région, celles à 554 (589) et 479 (494) cm^{-1}, dérivent sans doute des vibrations du cycle benzénique.

Il est encore intéressant d'observer l'effet de l'ionisation sur la position des bandes du groupe séléninique. Ainsi, nous trouvons dans les sels sodiques deux bandes fortes à 770 (802) et 782 (816) cm^{-1}, qui remplacent les bandes Se = O et Se — O des acides.

$$\left[R - Se \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \right]^-$$

Il s'agit probablement de l'égalisation complète des deux liaisons. La différence entre la vibration symétrique et la vibration antisymétrique est très petite, mais pareille à celle observée chez les sels des acides sulfiniques (1).

II. — LE SPECTRE DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX

La disposition des atomes dans la molécule de l'acide sélénieux nous est connue grâce au travail de Wells et Bailey (8). Les liaisons Se — O forment les arêtes d'une pyramide avec l'atome de sélénium au sommet. Négligeant les petites différences de longueur entre les deux liaisons Se — O les plus longues (1,75 et 1,76 Å), on peut approximativement considérer ce groupe comme ayant la symétrie C_s, le plan de symétrie contenant la troisième liaison Se — O plus courte (1,72)Å. Ainsi on peut s'attendre à une vibration ν_1 (a') symétrique, qu'on peut approcher de la vibration de valence Se = O. La raie

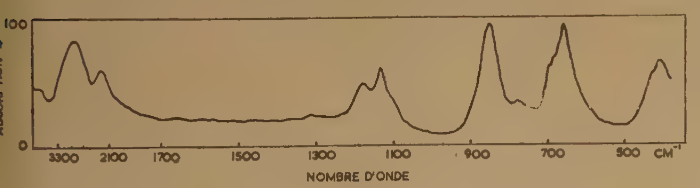


Fig. 2. — Spectre infrarouge de l'acide sélénieux.

Raman correspondante doit être polarisée et nous l'identifions à celle signalée à 836 cm^{-1} (acide fondu) par Venkateswaran (9). Dans notre spectre (figure 2) on trouve une bande correspondante à 854 cm^{-1}.

Ensuite, parmi les modes symétriques, il y a la vibration ν_2 (a'), qu'on peut décrire comme élongation symétrique des deux liaisons simples Se — O. La raie Raman correspondante devrait être polarisée, ce qui correspondrait à la raie 690 cm^{-1}. Dans le spectre infrarouge on trouve ici une bande à 661 cm^{-1}, avec un épaulement à 696 cm^{-1}. La vibration de valence antisymétrique des liaisons Se — O, ν_5 (a'') demande une raie Raman dépolarisée, et on peut l'identifier à celle à 380 cm^{-1}, à laquelle correspond assez bien la bande infrarouge à 412 cm^{-1}. La raie faible Raman à 545 cm^{-1} polarisée pourrait être associée à la déformation totalement symétrique ν_3 (a') mais il est surprenant qu'elle n'ait pas de contrepart infrarouge, car toutes les vibrations du groupe C_s devraient être actives à la fois en Raman et en infrarouge. D'ailleurs, la fréquence paraît aussi trop élevée pour ce mode de vibration. Trois raies Raman ont été signalées (9) au delà de 400 cm^{-1}, mais puisque c'est hors de la région accessible à l'optique en KBr, nous ne les avons pas observées en absorption et, par conséquent, nous n'en discuterons pas. L'analyse par diffraction des rayons X a montré l'existence de deux types de liaison hydrogène dans l'acide sélénieux. Ceci est réflecté dans l'apparition de deux bandes ν(OH) à 2 940 cm^{-1} et 2 290 cm^{-1} respectivement. La bande correspondante à la déformation du groupe OH se trouve à 1 180 et 1 134 cm^{-1}, dédoublée elle aussi.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les acides benzène- et toluène-séléniniques ont aimablement mises à notre disposition par le professeur McCullough. Nous en avons préparés les sels par neutralisation au carbonate de sodium. L'acide sélénieux a été obtenu en évaporant une solution aqueuse de l'acide et séchant les cristaux à 100°. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de deux appareils Perkin-Elmer à double faisceau, munis des prismes en NaCl et KBr respectivement. Les substances étaient examinées sous forme des poudres broyées à l'huile de paraffine et la héxachlorobutadiène respectivement.

Nous tenons à remercier la Fondation van t'Hoff pour une contribution financière, ainsi que M. le professeur J. D. McCullough (Université de Los Angelos) pour le don généreux des substances, et particulièrement M. W. Lüttke (Université Freiburg i. Br.) pour les spectres de la région entre 700 et 400 cm^{-1}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. Detoni et D. Hadži. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3163.
(2) J. H. Bryden et J. D. Mc Cullough. — *Acta Cryst.*, 1954, **37**, 833.
(3) Travaux au cours.
(4) D. Hadži. — *J. Chem. Soc.*, sous presse.
(5) H. Gerding, E. Smyth et R. Westrik. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 522.
(6) D. Barnard, J. M. Fabian et H. P. Koch. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2442.
(7) D. E. Martz et R. T. Lagemann. — *J. Chem. Phys.* 1954, **22**, 1193.
(8) A. F. Wells et M. Bailey. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1282.
(9) C. S. Venkateswaran. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1936, **3**, 533.

N° 85. — ESSAI D'INTERPRÉTATION THÉORIQUE DE LA SOLUBILITÉ DES MÉTAUX DANS L'EAU

par JEAN-CHARLES PARIAUD et PIERRE ARCHINARD

[*Laboratoire de Chimie-Physique. Faculté libre des Sciences de Lyon.*]

(*Manuscrit reçu le* 27.2.56.)

SOMMAIRE

Après avoir trouvé expérimentalement, une solubilité limite, des métaux dans l'eau, on a essayé d'interpréter le phénomène et de déceler ses causes. De quatre hypothèses possibles deux retiendront surtout l'attention.

L'équation de NERNST appliquée à ce cas particulier permet de calculer les potentiels nécessaires à l'établissement d'un équilibre ionique. Dans le cas du mercure, de l'argent, du cuivre, et du plomb, les résultats ne coïncident pas avec l'expérience. Au contraire dans le cas du zinc, métal qui possède la pression de dissolution la plus grande, les valeurs sont comparables. Cette constatation est en faveur du bien fondé des calculs proposés.

La dernière hypothèse s'appuie sur une solubilité vraie des métaux dans l'eau, pouvant expliquer les différences très grandes obtenues entre les résultats théoriques basés sur une ionisation totale, et les données expérimentales.

Dans un précédent article (1) intitulé « sur la solubilité des métaux dans l'eau », nous avions montré que dans des conditions bien définies, il était possible de trouver une limite à la quantité de métal dosable après séjour prolongé d'un échantillon métallique dans de l'eau pure.

Les conditions expérimentales sont extrêmement sévères car nous désirons rejeter toute action de gaz, ions, ou molécules, étrangers au système binaire métal-eau.

Nous renverrons le lecteur à cet article où il troutrouvera les détails expérimentaux. Il ne semble pas superflu de signaler que les métaux ont été plongés à température ordinaire dans une eau tridistillée, débarrassée des gaz et substances dissoutes, et que les dosages ont été effectués par méthode colorimétrique, à l'aide de la dithizone.

A chaque cas particulier a été appliqué une méthode adaptée, choisie entre la méthode à la teinte sensible, la colorimétrie du dithizonate après élimination de la dithizone, ou la colorimétrie du mélange de couleurs.

Les analyses ont été faites sur les solutions jusqu'à l'obtention d'un équilibre. La valeur limite trouvée a été vérifiée après une agitation supplémentaire de 6 jours.

— Il est impossible d'affirmer que le métal, les parois des récipients aient été *parfaitement* dégazés.

— Les essais pratiqués à la dithizone n'ont démontré que l'absence de métaux dosables par ce réactif.

— L'eau purifiée tend à être une eau de conductibilité. On ne peut rigoureusement lui donner ce titre.

— Enfin des traces infinitésimales d'impuretés métalliques occlues dans l'échantillon peuvent être à l'origine de couples électriques et de forces électromotrices qui favorisent la dissolution ionique du métal. Nous éliminons la propre solubilité de ces impuretés.

— Tous ces phénomènes secondaires, seraient opposés à l'observation expérimentale, qui est la base de notre interprétation. Malgré différents : *temps de brassage, supérieurs au temps limite, et surfaces métalliques présentées à la dissolution, les résultats restent constants aux erreurs d'expériences près.*

Métal	Zinc	Plomb	Cuivre	Argent	Mercure
Quantité trouvée	700 ± 50 γ/l	310 ± 18 γ/l	170 ± 12 γ/l	26 ± 7 γ/l	30 ± 10 γ/l
Temps agitation	32 jours	30 jours	29 jours	24 jours	24 jours
Température	28° C	24° C	30° C	28° C	28° C

ESSAIS D'INTERPRÉTATION.

I. Particules colloïdales.

La solubilisation de la phase solide métallique ne peut être efficace que si les deux constituants sont

agités mécaniquement l'un par rapport à l'autre. Un frottement existera donc entre la paroi du récipient et l'électrode métallique. Ce mouvement peut en détacher de fines particules que le brassage continuel risque de rendre colloïdales. Très mal connue, cette sorte de désintégration a été parfois observée. Il suffit par exemple de travailler des plaques d'or sous l'eau courante pour qu'elle acquiert les propriétés optiques caractéristiques des solutions colloïdales.

Les données expérimentales montrent que dans chaque cas un équilibre de solubilisation est atteint. Aussi ne retiendra-t-on pas cette hypothèse puisqu'on sait préparer des solutions colloïdales dont la concentration est supérieure à celle trouvée expérimentalement.

La désagrégation de l'échantillon n'a aucune raison de tendre vers une limite. Elle doit se poursuivre jusqu'à disparition. Dans plusieurs cas on a pu mettre en évidence des particules en suspension; une décantation très prolongée et l'aspiration des échantillons à la surface du liquide, conduisent cependant à des valeurs limites des quantités de métal à doser. Des essais systématiques de reproductibilité ont été réalisés pour le cuivre et pour l'argent particulièrement aptes à donner des sols. Le repos imposé aux solutions à la température de solubilisation, va de quelques jours à 1 mois, au cours desquels on pratique des dosages successifs. Enfin on examine la solution à l'ultramicroscope. Le résultat est négatif. Il en est de même après centrifugation.

II. Électrisation.

L'atome de métal peut être ionisé.

$$M \longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

On peut supposer que, déjà séparé du métal à l'état cristallisé, l'électron s'éloigne plus ou moins de l'ion formé. Ainsi se réaliserait un ensemble plus labile qu'à l'état solide. Une solvation pourrait diminuer la mobilité de l'ensemble. De toutes manières la présence d'électrons libres modifierait complètement les propriétés électriques de la solution. C'est ainsi qu'on explique la conductibilité considérable d'une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. La diminution relative de la résistance des solutions métalliques examinées reste toujours faible; d'autre part l'arrachement d'un électron à l'atome métallique demande un apport d'énergie considérable. Cette hypothèse présente peu d'intérêt.

III. Ionisation.

On peut envisager l'hypothèse d'ionisation d'un métal, avec création d'une force électromotrice apparaissant à la surface de ce métal plongeant dans une solution contenant des ions.

Les ions métalliques résulteraient de l'attaque de l'eau par le métal.

$$M + HOH \rightleftharpoons M(OH) + H$$
$$M(OH) \rightleftharpoons M^{+} + OH^{-}$$

Cette double réaction est immédiate avec les métaux alcalins. Elle est due au potentiel normal d'électrode du Na, très négatif par rapport à celui de l'hydrogène.

Les ions Na^{+} déplacent les ions H^{+} et ceux-ci se déchargent.

Des 5 métaux envisagés dans nos essais, trois se rangent dans la catégorie des potentiels positifs, et deux dans les potentiels normaux négatifs.

a) *Cas des* Hg^{++}, Ag^{+}, Cu^{++}.

La tendance à l'ionisation est très faible. La pression de dissolution extrêmement petite est cependant plus grande que la pression osmotique de la solution qui est nulle. Ces métaux ayant un potentiel d'électrode positif, les ions H^{+} ne pourraient pas se décharger, s'ils arrivaient sur le métal.

Le métal plongé dans l'eau possède, aussi petite soit elle, une pression de dissolution tendant à libérer des ions. Si le métal trouvé expérimentalement dans la solution était à l'état ionique, la surface se chargerait négativement. Les seuls porteurs de charges positives étant les ions H^{+}, on peut imaginer que ceux-ci s'adsorbent sur la surface métallique, sans se décharger. Il y a formation d'une couche double. La solution contient alors des ions Me^{++} et des ions OH^{-}, mais plus d'ion H^{+}. Cet équilibre est instable car l'obligation d'écrire

$$[H^{+}].[OH^{-}] = 10^{-14} \qquad (A)$$

conduit une partie des molécules H_2O à se dissocier. Ainsi apparaît une nouvelle quantité d'ions H^{+}; si l'on continue à admettre leur adsorption, on voit que la quantité initiale (a) d'ions (OH^{-}) s'est augmentée d'une quantité (b) puisque OH^{-} apparaît en même temps que H^{+}. Une fois encore une fraction de molécule H_2O devra se dissocier pour vérifier l'équation (A)

Au départ :

$$C_1^{OH^-} - C_1^{H^+} = 10^{-14}.$$

Après adsorption de (a) ions H^{+} sur le métal, la solution contient toujours 10^{-7} ion OH^{-}, une nouvelle dissociation de l'eau conduit à (b) ions H^{+} et (b) ions OH^{-} ce qui entraîne :

$$(10^{-7} + C_2^{OH^-})(C_2^{H^+}) = 10^{-14}$$
$$C_2^{OH^-} = C_2^{H^+} = 0{,}618.10^{-7}.$$

Après adsorption de ($a + b$) ions H^{+}, la solution contient $1{,}618.10^{-7}$ ion OH^{-}, et si ($a + b$) ions H^{+}

sont adsorbés, une fraction de l'H_2O doit encore se dissocier pour retrouver l'équilibre ionique :

$$[(10^{-7} + 0{,}618.10^{-7}) + C_3^{OH^-}].C_3^{H^+} = 10^{-14}$$
$$C_3^{OH^-} = C_3^{H^+} = 0{,}475.10^{-7}.$$

On trouverait de la même manière :

$$C_4^{H^+} = 0{,}400.10^{-7} \qquad C_5^{H^+} = 0{,}351.10^{-7}$$
$$C_6^{H^+} = 0{,}315.10^{-7} \qquad C_7^{H^+} = 0{,}290.10^{-7}$$
$$C_8^{H^+} = 0{,}269.10^{-7}.$$

On peut remarquer que si une telle hypothèse était admissible, le calcul ne différencierait pas les métaux, pourvu que le potentiel d'électrode soit positif. En effet on considère l'équilibre ionique entre le métal et les ions H^+ dans tous les cas. Seule, l'adsorption des ions H^+ peut les différencier. Dans ce cas l'aire de la surface présentée à la dissolution aurait une influence, ce qui est infirmé par l'expérience.

Dans le cas de Hg^{++} la solubilité est de $1{,}5.10^{-7}$ ion Hg au litre; 3.10^{-7} ion H^+ serait alors adsorbé sur le métal, la solution contiendrait donc 3.10^{-7} ion OH^-. L'équilibre ionique de l'eau donnerait donc pour la solution

$$C_x^{H^+} = 0{,}302.10^{-7} \text{ ion-gramme/litre}$$
$$x \simeq 6.$$

Dans le cas de Ag^+ la solubilité est $2{,}78.10^{-7}$ au litre.

$$C^{H^+} = 0{,}325.10^{-7} \text{ ion-g/l}$$
$$x \simeq 6.$$

Dans le cas de Cu^{++} la solubilité est $2{,}75.10^{-6}$ au litre.

$$C_x^{H^+} = 0{,}400.10^{-8} \text{ ion-g/l}$$
$$x \rightarrow \infty.$$

Il semble illogique d'admettre que dans la série convergente précédente, le phénomène s'arrête sans raison apparente au 6e terme pour le Hg^{++} et l'Ag^+ et qu'il aille jusqu'à un terme de rang extrêmement élevé pour le Cu^{++}, quelle que soit la surface de l'échantillon.

b) *Inversion des potentiels.*

Un équilibre comme le précédent ne comprend pas de décharge d'ion. Les résultats obtenus par le calcul, semblent infirmer une telle hypothèse.

Les solutions étant diluées, il est possible d'envisager une seconde hypothèse, dans laquelle les concentrations en ions métalliques étant très faibles, les potentiels de dépôt seraient inversés.

Cette condition ne sera remplie que si le potentiel de l'électrode Hg/Hg^{++} ou Ag/Ag^+ ou Cu/Cu^{++} devient au moins égal ou plus négatif que le potentiel de l'électrode à hydrogène qui apparaîtrait entre H_2 adsorbé et les ions H^+. On doit faire cette hypothèse d'un équilibre, pour expliquer que le métal ne se dissolve pas jusqu'à limite de solubilité de son hydroxyde.

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}}.$$

Les surtensions correspondant à ces métaux sont faibles.

Entamons le *calcul pour le cas de* Hg.

$$2[M^{++}] + [H^+] = [OH^-] \qquad \text{(B)}$$
$$3.10^{-7} + [H^+] = [OH^-].$$

L'équation (A) permet d'obtenir $[OH^-]$ en fonction de $[H^+]$ et d'écrire (B) sous la forme :

$$[H^+]^2 + 3.10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0 \qquad \text{(C)}$$
$$[H^+] = 0{,}302.10^{-7} \text{ ion-g/l.}$$

La pression partielle de l'hydrogène étant très faible, on peut admettre que la pression P de l'équation de Nernst est peu différente de celle correspondant à H_2 libéré par $1{,}5.10^{-7}$ ion Hg^{++} soit $1{,}5.10^{-7}$ molécules de H_2 par litre.

Le volume de la solution étant peu différent de 100 cm³, on a réellement $1{,}5.10^{-8}$ molécule d'H_2. D'autre part le volume de gaz au-dessus de cette solution est également voisin de 100 cm³.

$$PV = nRT \qquad \text{(D)}$$
$$V = 100 \text{ cm}^3$$
$$n = 1{,}5.10^{-8}$$
$$R = \frac{22.400}{273} = 82 \frac{\text{atm. cm}^3}{\text{degré K}}$$

on trouve aisément :

$$P = 3{,}69.10^{-6} \text{ atmosphère.}$$

L'équation classique d'une électrode à hydrogène conduit à :

$$E_H = -0{,}288 \text{ volt.}$$

Si un équilibre pouvait s'établir :

$$E_H = E_{Hg/Hg^{++}} \qquad \text{(E)}$$
$$E_{Hg/Hg^{++}} = 0{,}7986 + \frac{RT}{2F} \log [Hg^{++}] \qquad \text{(F)}$$

d'après (E)

$$-0{,}288 = 0{,}7986 + 0{,}03 \log [Hg^{++}]$$
$$-\log [Hg^{++}] = -36.22$$
$$[Hg^{++}] \simeq 10^{-36} \text{ ion-g/l}$$

ce qui est en désaccord avec l'expérience et montre qu'il n'y a pas équilibre entre une électrode Hg/Hg^{++} et une électrode à hydrogène hypothétique calculée à partir de la concentration réelle des solutions en ions Hg^{++}.

Calcul dans le cas de l'Ag^+.

En employant 2 équations analogues à (A) et (B):

$$[H^+]^2 + 2{,}78.10^{-7}[H^+] - 10^{-14} = 0 \qquad (C')$$
$$[H^+] = 0{,}325.10^{-7}$$

2,78.10^{-7} ion Ag^+ au litre, correspondent à 2,78.10^{-8} ion Ag^+ par 100 cm^3
2,78.10^{-8} Ag^+ correspondent à 2,78.10^{-8} H^+ soit à 1,39.10^{-8} H_2.

$$P = \frac{1{,}39.10^{-8} \times 82 \times 300}{100} = 3{,}42.10^{-6} \text{ atmosphère} \quad (D')$$

$$E_H = 0.06 (\log 0{,}325.10^{-7} - \frac{1}{2} \log 3{,}42.10^{-6}) = -0{,}285 \text{ volt.}$$

$$E_{Ag/Ag^+} = 0{,}798 + \frac{RT}{F} \text{Log}[Ag^+] \qquad (F')$$

si $$E_H = E_{Ag/Ag^+} \qquad (E')$$
$$-0{,}285 = 0{,}798 + 0{,}06 \log [Ag^+]$$
$$\log [Ag^+] = -18{,}05$$
$$[Ag^+] \simeq 10^{-18} \text{ ion-g/l}$$

ce qui est encore fort différent des résultats expérimentaux.

Calcul dans le cas de Cu^{++}.

$$[H^+]^2 + 5{,}50.10^{-6}[H^+] - 10^{-14} = 0 \qquad (C'')$$
$$[H^+] = 0{,}400.10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

2,75.10^{-6} ion Cu^{++} correspondent à 5,50.10^{-6} ion H^+ au litre c'est-à-dire à 2,75.10^{-7} H_2 par 100 cm^3

$$P = \frac{2{,}75.10^{-7} \times 82 \times 300}{100} = 6{,}15.10^{-5} \text{ atmosphère} \quad (D'')$$

$$E_H = 0{,}06 (\log 0{,}400.10^{-8} - \frac{1}{2} \log 6{,}15.10^{-5}) = -0{,}377 \text{ volt.}$$

si $$E_H = E_{Cu/Cu^{++}} \qquad (E'')$$
$$-0{,}377 = 0{,}344 + 0{,}03 \log Cu^{++}$$
$$\log [Cu^{++}] = 24{,}0$$
$$[Cu^{++}] \simeq 10^{-24} \text{ ion-g/l.}$$

c) *Cas des métaux à potentiels d'électrode négatifs.*

Dans le cas du zinc, le phénomène paraît plus normal puisque la tendance du métal à donner des ions se traduit par son potentiel normal d'électrode négatif :

$$E_{Zn/Zn^{++}} = E_0^{Zn/Zn^{++}} + 0.03 \log (1{,}1.10^{-5}). \qquad (F''')$$

L'équation de NERNST appliquée à une électrode à hydrogène permet de calculer P :

$$P = \frac{1{,}1.10^{-6} \times 82 \times 300}{100} = 2{,}6.10^{-4} \text{ atmosph.}$$

s'il y a équilibre :

$$E_H = E_{Zn/Zn^{++}} \qquad (E''')$$
$$2[Zn^{++}] + [H^+] = OH^-.$$

Dans l'eau pure $[H^+] = 10^{-7}$, il est certainement plus petit ici, comme le montre l'équation précédente, on peut donc écrire :

$$[OH^-] \simeq 2[Zn^{++}] \simeq 2{,}2.10^{-5} \qquad (B''')$$

d'où

$$[H^+] = \frac{K}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2{,}2.10^{-5}} = 0{,}454.10^{-9}.$$

A l'aide des équations E''' et F''' on écrira :

$$E_0^{Zn/Zn^{++}} = -0{,}03 \log (1{,}1.10^{-5}) + 0{,}06 \log \frac{0{,}454.10^{-9}}{(2{,}6.10^{-4})^{1/2}}$$
$$E_0^{Zn/Zn^{++}} = -0{,}304 \text{ volt.}$$

Aussi le potentiel normal d'électrode du Zn calculé à partir des données expérimentales est-il de — 0,304. Sa valeur théorique est — 0,762. Comme on pouvait s'y attendre la différence n'est pas très grande et peut être expliquée par une surtension d'hydrogène.

Dans le cas du Pb^{++}.

La solubilité du plomb est 1,5.10^{-6} ion g/l, soit 1,5.10^{-7} par 100 cm^3, d'où 1,5.10^{-7} H_2.

En reprenant les équations (A) et (B) et en appliquant les données numériques du plomb :

$$[H^+]^2 + 3.10^{-6}[H^+] - 10^{-14} = 0 \qquad (C^4)$$
$$[H^+] = 0{,}350.10^{-8}$$

La pression de H_2 calculée comme précédemment :

$$P = \frac{1{,}5.10^{-7} \times 82 \times 300}{100} = 3{,}69.10^{-5} \text{ atm.} \qquad (D^4)$$

$$E_H = 0{,}06 (\log 0{,}350.10^{-8} - \frac{1}{2} \log 3{,}69.10^{-5})$$
$$E_H = -0{,}434 \text{ volt.}$$

A l'équilibre

$$-0{,}434 = -0{,}12 + 0{,}03 \log [Pb^{++}]$$
$$\log [Pb^{++}] \simeq 10{,}5$$
$$[Pb^{++}] \simeq 10^{-10} \text{ ion-g/l.}$$

La concentration est encore fort différente de celle trouvée expérimentalement.

Pour le zinc, et pour le plomb il est possible d'interpréter la différence entre les résultats expérimentaux, et ceux obtenus par le calcul, à l'aide des phénomènes de surtension. Un calcul simple montre que le volume d'H_2 susceptible d'être dégagé dans le cas du plomb correspond sensiblement à 10^{17} molécules vraies. Si le rayon de la sphère représentant la molécule H_2 est voisin de l'angström le cercle prin-

cipal a une surface de $3{,}2.10^{-16}$ cm². En prenant 1 cm² comme surface de l'échantillon il pourrait théoriquement être recouvert d'une couche de 100 molécules superposées; ceci autorise l'hypothèse de la surtension.

L'équilibre ionique que nous avons essayé de calculer à l'aide de l'équation de Nernst montre que dans quatre cas : Hg, Ag, Cu, Pb, la solubilité ne peut s'expliquer par une ionisation du métal trempé dans l'eau. Seul le Zn comme il fallait s'y attendre, pourrait se dissoudre ioniquement. Ce résultat confirme que les calculs appliqués dans les quatre autres cas sont valables.

Les résultats précédents reposent sur le potentiel défini par l'équation de Nernst. Celui-ci peut être modifié de façon non négligeable par la force électromotrice de mouvement. Elle est produite par l'agitation mécanique de l'électrode dans l'eau. Sa valeur dépend de la pression de dissolution du métal, de la vitesse de l'électrode, de la durée du mouvement et de l'âge du contact métal-liquide. La force électromotrice correspondante est positive pour les métaux dont la pression de dissolution est supérieure à celle de l'hydrogène, négative dans le cas contraire.

Au contact du métal une couche de liquide de concentration différente de celle existant dans la solution elle-même, explique cette force électromotrice de mouvement. Cette couche spontanément polarisée est due aux forces d'attraction électrostatique. Le mouvement la détruit partiellement.

Entre ces différentes forces électromotrices, il n'est pas impossible d'envisager un équilibre qui correspondrait aux résultats expérimentaux et montrerait que les valeurs données par l'équation de Nerst ne traduisent qu'une partie du phénomène.

La présence d'ions, peut être révélée par le mouvement qu'ils acquièrent dans un champ électrique. L'électrophorèse pouvait être une méthode fructueuse.

Des tubes de 15 cm possédant trois renflements et deux étranglements serviront à réaliser les mêmes équilibres entre métal et solutions que ceux obtenus précédemment. Les conditions opératoires sont identiques. Pour le cuivre après brassage de 28 jours à température constante, deux tubes témoins ont servi à vérifier que les résultats d'analyse étaient analogues aux précédents. A un troisième tube dont les extrémités sont des surfaces perpendiculaires à l'axe on applique 2 électrodes de cuivre adaptées, soumises à une différence de potentiel continue de 3 000 volts. Sans interrompre la tension les compartiments ont été séparés et le cuivre a été dosé dans chacun d'eux. Deux essais n'ont pas permis de trouver une concentration différente dans chacun des trois compartiments, malgré une durée de mise sous tension de plusieurs semaines. Dans tous les cas on retrouve en moyenne 180 γ de cuivre au litre. On ne peut tirer de conclusion négative car le calcul montre que le déplacement de cations métalliques lourds sous une tension de 3 000 V est faible. Pour arriver à une migration importante et réaliser ainsi un véritable condensateur il faudrait appliquer à la solution un champ électrique beaucoup plus intense que celui dont nous disposions.

IV. Solubilité.

Bien qu'il faille accorder leur juste valeur aux résultats théoriques et pratiques précédents, il reste impossible d'affirmer que la dissolution des métaux dans l'eau est ou n'est pas un phénomène purement ionique.

Il est très probable que l'insolubilité totale est un leurre. On donne chaque jour la valeur de la solubilité de corps jusqu'ici réputés insolubles. Le métal tout en gardant sa propre structure moléculaire peut être soluble dans l'eau. Une masse d'eau étant considérée comme une gigantesque molécule à liaisons internes mobiles, possède des lacunes importantes. Comme d'autres molécules réputées solubles, le métal s'y insérerait sans que la structure générale en soit modifiée.

Une telle hypothèse dont la logique ne peut être contestée permettrait de comprendre pourquoi les résultats obtenus à partir des données applicables aux ions sont toujours inférieurs à ceux obtenus expérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. C. Pariaud et P. Archinard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 454.

N° 86. — CONSIDÉRATIONS SUR LA RÉPARTITION DU CHAMP DANS LES MESURES DE SURTENSION

par Georges FEUILLADE,
Laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S.

(*Manuscrit reçu le* 8.6.56)

RÉSUMÉ

Après avoir considéré le problème de la surtension dans toute sa généralité, nous indiquons un calcul qui permet d'apprécier l'influence des facteurs de forme dans les mesures classiques de polarisation. Il s'en suit qu'un résultat d'expérience n'a de sens rigoureux que s'il est obtenu dans des conditions réalisant un champ électrique uniforme au sein de l'électrolyte. On remarque pourtant qu'un phénomène d'écran local peut améliorer la mesure en faisant disparaître la polarisation de chute ohmique.

INTRODUCTION

Dans les mesures de surtension non stationnaires [1] la répartition du champ et, parallèlement, la stabilité de la diffusion constituent des éléments essentiels. C'est ainsi qu'une étude systématique de ces facteurs nous a amené à préciser l'influence des différentes variables intervenant dans ces phénomènes.

1. Considérations générales sur le champ.

D'un point de vue mathématique très général, tout problème d'électrolyse peut se ramener, en théorie du potentiel, au problème de Fourier : le champ électrique est défini en tout point de l'espace (la solution) par l'équation de Laplace : $\Delta^2 V = 0$ et l'on impose, aux limites, une certaine relation entre le potentiel et sa dérivée normale sur la limite. Or, ce que donne la théorie de la surtension, c'est une relation entre la discontinuité de potentiel à l'électrode, ou surtension, et la densité de courant i arrivant à l'électrode. D'après la formule d'OHM : $i = \gamma\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_0$ où γ est la conductibilité de la solution et $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_0$ le champ sur l'électrode. Dans ces conditions, ce qu'il faut prendre comme surface limite du problème de Fourier, ce n'est pas l'électrode elle-même qui est équipotentielle, mais la surface « intérieure » de la double couche, du côté du catholyte. On arrive ainsi pour la formule de la surtension à une expression de la forme : $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_0 = f(V_0)$ où V_0 est le potentiel à la limite de la solution. Le problème, ainsi défini, s'identifie au problème de Fourier. Sous cette forme, le problème de la surtension a fait l'objet de fort peu de recherches. Pourtant, en 1940, Ch. Kasper [2], reprenant la méthode des intégrales de Fourier, de Weber, montrait l'influence d'une polarisation linéaire sur la répartition du courant dans le cas d'électrodes de forme simple : plane ou filiforme. Plus récemment, T. P. Hoar et J. N. Agar (1947) [3 et 4] puis C. Wagner (1951) [5] ont pu traiter des cas beaucoup plus généraux. C. Wagner a d'ailleurs résolu le problème de Fourier d'une façon très directe, mais au prix d'un certain effort mathématique. De leurs résultats retenons seulement qu'ils mettent quantitativement en évidence l'influence importante des conditions imposées par les limites (forme de ces limites : électrodes ou parois isolantes; conditions aux limites proprement dites : équation de la surtension) et aussi par la solution (loi d'Ohm introduisant la conductibilité de l'électrolyte), conditions géometriques ou algébriques dont on comprenait très mal le rôle dans la répartition du courant à l'électrode. C. Wagner en particulier a beaucoup insisté sur l'importance du produit $\gamma h_c = k_c$ où γ est la conductibilité et h_c la pente de la courbe de surtension : $h_c = \frac{d\eta}{di}$; k_c a la dimension d'une longueur. D'autre part, la géométrie de la cellule est définie par un certain nombre de dimensions caractéristiques, et il est démontré que l'influence de la surtension sur la répartition du courant à l'électrode dépend de la grandeur relative de k_c par rapport aux dimensions caractéristiques. Elle sera d'autant plus forte et le courant d'autant mieux réparti que k_c sera plus grand. Autrement dit on se rapprochera d'autant plus de la répartition uniforme que la solution sera plus conductrice et que la courbe de surtension présentera une pente plus

grande, ce qui implique que les surtensions elles-mêmes seront plus fortes.

2. Signification des mesures de surtension dans un champ non uniforme.

La notion de surtension ainsi introduite dans le cadre de la théorie du potentiel, voyons quel sens on peut donner aux mesures de polarisation effectuées dans un champ quelconque. En général, le problème de la mesure se présente ainsi : on applique une d.d.p. entre les deux électrodes et l'on mesure la tension entre une électrode et l'ouverture d'un capillaire de Luggins plongé n'importe où dans la solution. Revenons à la théorie du potentiel : l'ouverture du capillaire, en admettant qu'elle soit punctiforme, se trouve sur une ligne de champ et ce que l'on mesure est la circulation du vecteur courant $\vec{i}$ le long de cette ligne de champ, entre l'ouverture du trou et l'électrode; cette circulation est donc la somme d'un terme ohmique et d'une f.c.é.m. égale à la surtension au point où la ligne de champ rencontre l'électrode. Ce schéma implique que la sonde ne perturbe en rien le champ dans l'électrolyte. Nous verrons plus loin quelles restrictions il faut faire à ce sujet. Le même raisonnement peut se répéter pour tout autre point de la solution et l'on peut ainsi considérer l'électrolyte comme un ensemble de petits conducteurs (des tubes de courant infiniment étroits) groupés en parallèle, chacun portant en série une f.c.é.m. égale à la surtension au point de rencontre du tube de courant avec la cathode (on admettra pour simplifier que la polarisation ano-

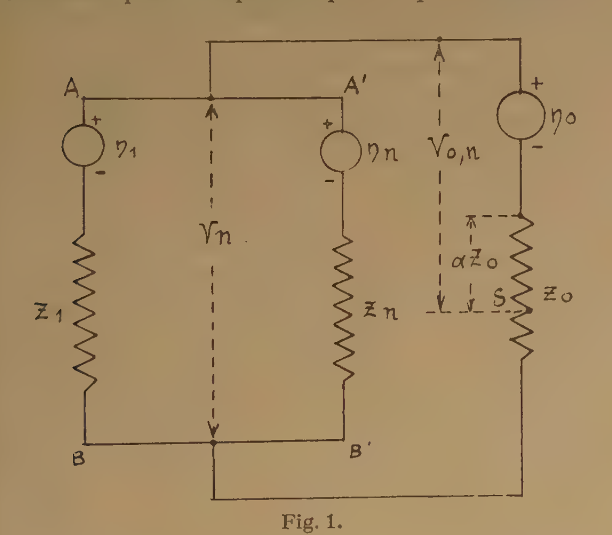


Fig. 1.

dique est nulle). Cet ensemble est donc électriquement identique au réseau électrique représenté ci-contre et qui servira à notre démonstration. Les électrodes sont schématisées en AA' et BB'. V_n est donc la tension aux bornes de la cellule, égale à la tension aux bornes de la batterie d'alimentation. L'ouverture de la sonde se trouve située en S sur la ligne de courant schématisée par la résistance Z_0. La sonde peut occuper n'importe quelle position sur cette ligne de courant, et le potentiel $V_{0,n}$ qu'elle mesure est la somme de la surtension η_0 et de la chute ohmique sur la fraction α de la résistance Z_0. On n'a pas représenté la source de tension et la résistance de charge : on admettra pour l'instant qu'elles constituent l'une des dérivations, Z'_1 par exemple, les autres représentant les tubes de courant, au nombre de n pour commencer. Le problème est de calculer $V_{0,n}$.

Le courant qui traverse la branche Z_0 est égal à

$$i_0 = \frac{\eta_0 - V_n}{Z_0 + \dfrac{1}{\Sigma_1^n \dfrac{1}{Z_j}}}$$

ce qui donne pour $V_{0,n}$ en posant

$$\frac{1}{Z_j} = \gamma_j:$$

$$V_{0,n} = \eta_0 - \frac{\alpha(\eta_0 - V_n)}{1 + \dfrac{\gamma_0}{\Sigma_1^n \gamma_j}} = \eta_0 - \alpha(\eta_0 - V_n)\frac{\Sigma_1^n \gamma_j}{\Sigma_0^n \gamma_j}$$

V_n peut être facilement calculé à l'aide du théorème de Thévenin.

On arrive à la formule :

$$V_n = \frac{1}{\Sigma_1^n \gamma_j} \cdot \Sigma_1^n \gamma_j \eta_j \cdot$$

d'où :

$$V_{0,n} = \eta_0 - \alpha \frac{\Sigma_1^n \gamma_j}{\Sigma_0^n \gamma_j}\eta_0 + \alpha \frac{\Sigma_1^n \gamma_j \eta_j}{\Sigma_0^n \gamma_j}.$$

Explicitons les éléments ε et γ_ε de la branche d'alimentation : ε est la tension de la batterie et γ_ε la résistance de charge :

$$V_{0,n} = \eta_0 - \alpha \frac{\Sigma_1^n \gamma_j}{\Sigma_0^n \gamma_j}\eta_0 + \alpha \frac{\Sigma_1^n \gamma_j \eta_j}{\Sigma_0^n \gamma_j} + \alpha \frac{\gamma_\varepsilon \cdot \varepsilon}{\Sigma_0^n \gamma_j}.$$

Si nous augmentons n indéfiniment, à la limite, les sommations deviennent des intégrations étendues à toute la surface de la cathode :

$$\lim_{n \to \infty} \frac{\Sigma_1^n \gamma_j}{\Sigma_0^n \gamma_j} = 1 \quad \text{et} \quad \lim_{n \to \infty} V_{0,n} = \eta_0(1 - \alpha) + \frac{\alpha}{\Gamma + \gamma_\varepsilon} \cdot \int_s \eta d\Gamma + \alpha \frac{\gamma_\varepsilon \varepsilon}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}$$

où Γ est la conductance totale de la solution et $d\Gamma$ la conductance différentielle d'un tube de force. D'où finalement

$$V_{0,\infty} = \eta_0(1 - \alpha) + \frac{\alpha}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\left\{\gamma_\varepsilon \varepsilon + \int_s \eta d\Gamma\right\}$$

on peut encore l'écrire sous la forme :

$$V_{0,\infty} = \eta_0 + \frac{\alpha}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\left\{\gamma_\varepsilon(\varepsilon - \eta_0) + \int_s (\eta - \eta_0) d\Gamma\right\}$$

qui fait apparaître la somme d'un terme de surtension η_0 et d'un terme complexe de chute ohmique dans l'expression duquel interviennent toutes les propriétés géométriques et physiques du système. Il est facile d'interpréter les variations de $V_{0,\infty}$ en fonction du facteur α qui représente approximativement la distance de la sonde à l'électrode. Pour $\alpha = 0$, V_0, se réduit à η_0, surtension locale au point où la sonde se trouve appliquée contre l'électrode. Pour $\alpha = 1$ (sonde le plus loin possible de l'électrode) :

$$V_{0,\infty} = \frac{1}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\left\{\gamma_\varepsilon \varepsilon + \int_s \eta d\Gamma\right\}.$$

C'est la tension mesurée aux bornes de la cellule. En posant

$$\frac{1}{\Gamma}\int_s \eta d\Gamma = \text{H},$$

$V_{0,\infty}$ peut encore se mettre sous la forme :

$$V_{0,\infty} = \frac{1}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\left\{\gamma_\varepsilon \varepsilon + \Gamma \text{H}\right\}.$$

La cellule entière est donc identique à une f.c.é.m. H de conductance interne Γ. Pour toute autre valeur de α, $V_{0,\infty}$ dépend à la fois de η_0 et de H, surtension moyenne de la cathode.

Nous voyons donc, après cette étude, que l'on aura de grandes difficultés pour mesurer avec précision des surtensions dans un champ non uniforme. Si la sonde est éloignée de la cathode, on introduit une chute ohmique inappréciable, et, en admettant qu'il existe des sondes parfaites s'appliquant en un point de l'électrode et permettant donc de mesurer la surtension locale, on ne saurait tracer de courbes de surtension précises puisqu'on ignore alors la densité de courant au point où la sonde mesure effectivement une surtension. La théorie de WAGNER permet bien de dire que, pour des surtensions assez fortes et des dimensions géométriques faibles, le champ s'uniformise considérablement. Mais tout cela reste assez vague et manque beaucoup de précision.

3. Mesures dans un champ uniforme. Influence de la sonde.

Dans le cas d'un champ uniforme les densités de courant et les surtensions deviennent uniformes sur la cathode, d'où :

$$V_{0,\infty} = \eta_0 - \frac{\alpha\gamma_\varepsilon}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}(\varepsilon - \eta_0)$$

et

$$\eta_0 = \left(V_{0,\infty} - \frac{\alpha\gamma_\varepsilon}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\cdot\varepsilon\right)\cdot\left(1 - \frac{\alpha\gamma_\varepsilon}{\Gamma + \gamma_\varepsilon}\right)^{-1}.$$

Dans l'expression de η_0 tous les termes sont mesurables directement et toutes les difficultés énoncées précédemment disparaissent. La densité de courant est ainsi parfaitement définie puisqu'elle est uniforme sur l'électrode. C'est donc avec un tel champ que nous devrons travailler pour nous placer exactement dans les conditions imposées par la théorie [1]. Nous avons le choix entre trois formes de champ : plan, cylindrique ou sphérique. Pour des raisons de facilité de montage et aussi pour répondre exactement à la condition de stabilité mécanique de la diffusion, nous avons opté pour un champ plan, tel qu'on peut le réaliser par exemple à l'aide d'une cellule cylindrique dont les extrémités sont fermées par les électrodes.

Dans tout notre raisonnement nous avons toujours considéré notre sonde comme idéale. Or il est bien évident que l'introduction d'une sonde au voisinage de l'électrode déforme le champ par sa présence. De tels effets ont été étudiés par PIONTELLI et ses collaborateurs [6, 7, 8] dans leur recherche sur l'obtention de champs plans. Ces auteurs ont d'ailleurs mis en évidence un autre effet que le simple effet d'encombrement extérieur dû à la sonde : ce qu'ils appellent « screen effect » est dû à la distorsion des équipotentielles au niveau de l'ouverture du capillaire : cette « aspiration » des équipotentielles par la sonde a pour effet de faire pénétrer dans le capillaire des surfaces dont les cotes sont sans rapport avec la cote de l'équipotentielle qui occuperait le plan d'ouverture de la sonde en l'absence de celle-ci, d'où une erreur qui peut n'être pas du tout négligeable. Pour pallier cet inconvénient, PIONTELLI [8] et EISENBERG, TOBIAS, WILKE [9] ont imaginé et expérimenté divers types de sondes qui réduisent à la fois l'effet d'encombrement et le « screen effect » : capillaire pariétal s'ouvrant sans saillie dans la paroi de la cellule, un peu au-dessus de la cathode, capillaire « arrière » traversant l'électrode et s'ouvrant à la surface même de celle-ci. Ce dernier modèle présente un intérêt particulier : il permet de mesurer le potentiel local dans le cas de répartition non uniforme du courant sur l'électrode. En ce qui nous concerne, nous avons préféré utiliser un simple capillaire pariétal s'ouvrant à une certaine distance de l'électrode. Le champ n'est pas perturbé et le capillaire prend le potentiel de la surface horizontale sur laquelle il s'ouvre. Il y a naturellement une intégration du potentiel sur toute la surface d'ouverture du capillaire, mais un tel effet est abso-

lument négligeable. Ce système permet de tenir compte très simplement de la chute ohmique qui, dans bien des cas, pourra d'ailleurs être négligée.

4. Possibilité de mesures dans un champ non uniforme par utilisation d'une électrode animée d'un mouvement rapide.

L'effet d'encombrement de la sonde a toujours été considéré comme un inconvénient. Il nous semble au contraire que, dans le cas d'une sonde fixe appliquée contre une électrode cylindrique tournante (créant un champ cylindrique uniforme), le phénomène d'écran dû à l'extrémité de la sonde peut présenter un intérêt. En effet, si la sonde est très proche de la surface de l'électrode tournante, l'élément d'électrode « protégé » ne reçoit pratiquement pas de courant (screen effect) et la chute ohmique entre métal et sonde peut être rendue négligeable. Par ailleurs, la

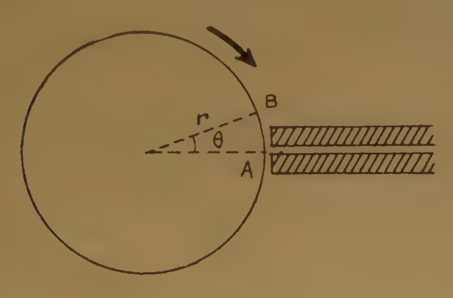


Fig. 2.

surtension mesurée en ce point A (qui, sur l'électrode immobile, est inférieure à la surtension moyenne) est au moins égale à la surtension qui apparaîtrait en B (point de l'électrode le plus proche de A où règne un champ uniforme), après une interruption du courant et au bout du temps τ égal au temps que met l'électrode pour tourner de l'angle θ :

$$\tau(\text{en sec.}) = \frac{AB}{r.2N\pi},$$

où r est le rayon de l'électrode et N le nombre de tours par seconde. Un tel raisonnement est parfaitement rigoureux puisque toute la variation du potentiel, à l'exclusion de la chute ohmique, a lieu à l'intérieur de la couche de Prandtl qui est entraînée intégralement dans le mouvement de rotation. Prenons à titre d'exemple : $r = 1$ cm et N = 1 200t/mn soit 20 t/sec, AB est approximativement égal à l'épaisseur de la paroi du capillaire; celle-ci doit être d'autant plus épaisse que l'on veut un meilleur effet d'écran : il semble qu'une épaisseur de 1 mm suffise dans le cas envisagé. On obtient alors τ inférieur à 10^{-3} sec. Si nous nous reportons aux expériences de Hickling [10] (dont la méthode relève des mêmes principes, mais appliqués à une électrode immobile) nous constatons que, pour des densités de courant de l'ordre de 10mA/cm², la surtension ne varie pas appréciablement pendant le premier millième de seconde qui suit l'interruption du courant. On peut donc présumer que, en choisissant convenablement l'épaisseur du capillaire, on arrive à mesurer la surtension de l'électrode non perturbée, tout en supprimant la chute ohmique.

Cette remarque particulière nous semble devoir attirer l'attention sur les possibilités d'une étude électrodynamique des phénomènes d'électrolyse.

CONCLUSION

En définitive, ces remarques montrent qu'une mesure de surtension rigoureuse et significative exige actuellement la réalisation d'un champ uniforme. L'entretien d'un régime diffusif pur et l'évaluation de la chute ohmique imposent de plus qu'il soit plan. C'est seulement dans ces conditions que les relations trouvées expérimentalement auront une valeur intrinsèque et pourront être confrontées avec les expressions théoriques qui supposent ces conditions réalisées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Feuillade. — *Thèse*, 1956.
(2) Ch. Kasper. — *Trans. Electrochemical Soc.*, 1940, **78**, 131.
(3) T. P. Hoar et J. N. Agar. — *Disc. Faraday Soc.* 1947, **1**, 158.
(4) T. P. Hoar et J. N. Agar. — *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 162.
(5) C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 116.
(6) R. Piontelli. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 357.
(7) R. Piontelli. — *Corrosion*, 1953, **9**, 4, 115.
(8) R. Piontelli, G. Bianchi, U. Bertocci, C. Guerci, et B. Rivolta. — *Zeit. für Elektrochem.*, 1954, **58**, 1, 54.
(9) M. Eisenberg, C. W. Tobias et C. R. Wilke. — *J. Electrochem. Soc.*, 1955, **102**, 7, 415.
(10) A. Hickling et F. W. Salt. — *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 9, 450.

N° 87. — CALCUL DES INTEGRALES POLYCENTRIQUES RELATIVES A L'ETUDE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES

I. — Intégrale tricentrique homonucléaire du type Coulomb-échange,

par Marcel MAYOT (*); Hélène BERTHOD (**); Gaston BERTHIER (**) et Alberte PULLMAN (**)

[(*) *Institut d'Astrophysique*, 98 *bis boulevard Arago*, *Paris* 14e.

(**) *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie Théorique*, 34, *rue d'Ulm*, *Paris* 5e.]

(*Manuscrit reçu le* 8.6.56.)

SOMMAIRE

Une méthode de calcul de l'intégrale tricentrique du type (AA ; BC) est décrite. En utilisant des développements en harmoniques sphériques, on rend possible les intégrations successives par rapport aux coordonnées des deux électrons et l'intégrale est ramenée finalement à une série ne comportant que des intégrales directement calculables. Les résultats relatifs aux deux premiers termes de la série sont tabulés.

L'étude de la structure des molécules par les méthodes faisant intervenir explicitement l'interaction des électrons dans l'hamiltonien nécessite la connaissance d'intégrales du type général :

$$(1)\quad (PQ;\, RS) = \int \chi_P^*(1)\chi_R^*(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\chi_Q(1)\chi_S(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

où χ_P, χ_Q, χ_R, χ_S désignent des orbitales atomiques centrées respectivement sur les atomes P, Q, R, S et où 1 et 2 représentent les coordonnées d'espace des électrons 1 et 2. Comme, dans la suite de cet article, nous n'envisageons que des orbitales réelles, nous n'écrirons plus les astérisques dans les expressions du type (1).

Lorsque les centres P, Q, R, S se réduisent à deux, les intégrales du type (1) se ramènent alors aux intégrales plus simples (AA ; BB), (AB ; AB) ou (AB ; BB) qui peuvent être calculées exactement [1].

Lorsque les centres sont au nombre de trois ou quatre, le calcul de ces intégrales se complique énormément et jusqu'ici leur évaluation exacte n'a été réalisée que dans quelques cas très particuliers : Taylor [2] a calculé les intégrales relatives à quatre atomes d'hydrogène alignés à intervalles égaux; celles relatives à trois atomes d'hydrogène dans la même disposition ont été calculées par Hirschfelder [3].

Le cas des intégrales tricentriques mettant en jeu des fonctions 1s avec des Z égaux ou différents a également été étudié en détail par Eyring et ses collaborateurs [4]. Enfin certaines formules générales utilisant les développements en harmoniques sphériques ont été données et appliquées au cas d'orbitales 1s [5]. Quelques intégrales particulières ont été traitées par Ohata [6] et récemment par Streetman [7].

Nous avons entrepris l'étude générale de l'intégrale polycentrique du type (1).

Dans cet article nous traitons le cas de l'intégrale tricentrique.

$$(2)\qquad U = \int \chi_A(1)\chi_A(1)\,\frac{e^2}{r_{12}}\,\chi_B(2)\chi_C(2)\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

Les trois centres A, B, C sont des atomes identiques et les orbitales χ utilisées sont des orbitales atomiques hydrogénoïdes $2p$, perpendiculaires au plan ABC, de la forme :

$$(3)\qquad \chi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} r e^{-r}\cos\theta$$

avec

$$(4)\qquad r = \frac{Z}{2a_0}\rho$$

ρ étant le rayon vecteur en c. g. s., Z le nombre atomique effectif pour l'électron considéré, a_0 le rayon de Bohr et θ l'angle polaire.

La figure (1) indique la disposition adoptée pour les atomes A, B, C.

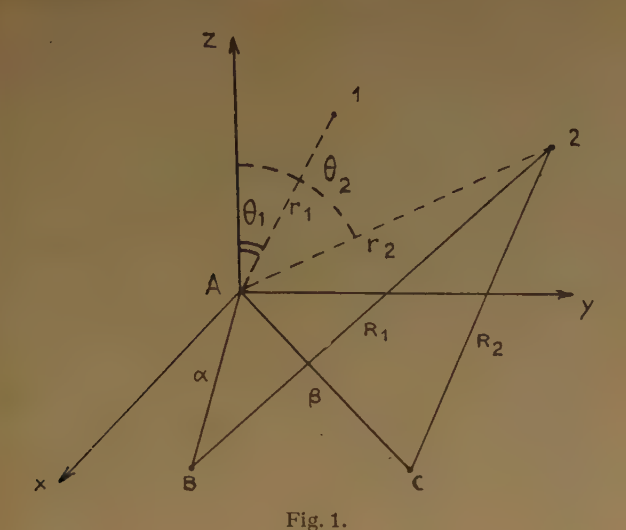


Fig. 1.

Avec les notations et les unités adoptées, on est ramené au calcul de l'intégrale :

(5) $$\Omega = \int \frac{r_1^4 r_2^4}{r_{12}} e^{-2r_1} e^{-(R_1+R_2)} \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 \, dr_1 \, dr_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 \, d\varphi_1 \, d\varphi_2$$

qui est reliée à l'intégrale cherchée par la relation :

(6) $$U = \frac{Ze^2}{2a_0} \frac{1}{\pi^2} \Omega.$$

Procédé d'Intégration.

La méthode utilisée pour l'intégration suit le schéma suivant :

a) on développe $\frac{1}{r_{12}}$ en harmoniques sphériques ([8]) ce qui permet d'exprimer Ω sous forme d'une série double :

(7) $$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{n} \Omega_n^m$$

avec

(8) $$\Omega_n^m = \int a_n^m \frac{r_<^n}{r_>^{n+1}} P_n^m(\cos\theta_1) P_n^m(\cos\theta_2) e^{-2r_1} e^{-(R_1+R_2)} r_1^4 r_2^4 \times dr_1 \, dr_2 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \, d\theta_1 \, d\theta_2 \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \, d\varphi_1 \, d\varphi_2$$

où $$a_n^m = 2\frac{(n-m)!}{(n+m)!}.$$

(Les notations $r_<$ et $r_>$ indiquent respectivement le plus petit et le plus grand des rayons r_1 et r_2).

b) On intègre sur les coordonnées angulaires de l'électron 1. L'intégration en φ réduit Ω aux seuls termes en Ω_n^0 et l'intégration en θ, grâce aux propriétés d'orthogonalité des polynômes de Legendre, réduit ces termes à deux; on a :

(9) $$\Omega = \Omega_0 + \Omega_2$$

avec :

(10) $$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} \int \mathcal{R}_0 r_2^4 \cos^2\theta_2 \sin\theta_2 \, e^{-(R_1+R_2)} \, dr_2 \, d\theta_2 \, d\varphi_2$$

(11) $$\Omega_2 = \frac{8\pi}{15} \int \mathcal{R}_2 r_2^4 P_2(\cos\theta_2) \cos^2\theta_2 \sin\theta_2 \, e^{-(R_1+R_2)} \, dr_2 \, d\theta_2 \, d\varphi_2$$

$\mathcal{R}_0$ et $\mathcal{R}_2$ sont les intégrales

(12) $$\mathcal{R}_0 = \int \frac{1}{r_>} r_1^4 e^{-2r_1} \, dr_1$$
$$\mathcal{R}_2 = \int \frac{r_<^2}{r_>^3} r_1^4 e^{-2r_1} \, dr_1$$

qui se calculent par récurrence.

On trouve après intégration, en écrivant r au lieu de r_2, et $x = 2r$:

(13) $$\mathcal{R}_0 r^4 = \frac{1}{2^8}(x^3 X_4 + x^4 Y_3)$$
$$\mathcal{R}_2 r^4 = \frac{1}{2^8}(x X_6 + x^6 Y_1)$$

avec

(14) $$X_p = p!\,[1 - e^{-x} E_p(x)]$$
$$Y_p = p!\, e^{-x} E_p(x)$$
$$E_p(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \ldots\ldots + \frac{x^p}{p!}.$$

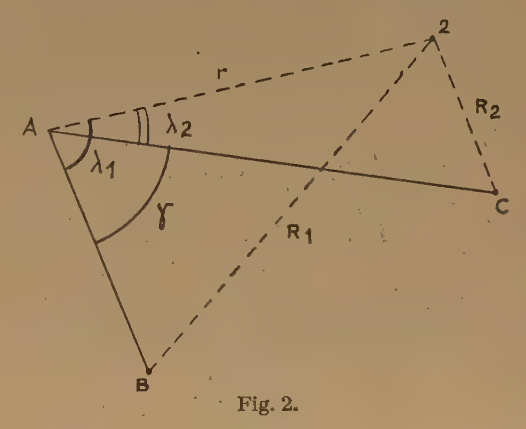


Fig. 2.

c) On développe $e^{-(R_1+R_2)}$ en fonctions de Legendre par l'expression :

(15) $$e^{-(R_1+R_2)} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} A_n B_m P_n(\cos\lambda_1) P_m(\cos\lambda_2).$$

(notations de la figure 2).

avec

(16)
$$\begin{cases} A_n = D_n(r, \alpha) \\ B_m = D_m(r, \beta) \quad \text{pour } r < \alpha \end{cases}$$

et

(17)
$$D_n(r, \alpha) = I_{n-1}(r)\, K_{n-1}(\alpha) - I_{n+1}(r)\, K_{n+1}(\alpha)$$ [9]

Pour $r > \alpha$, les mêmes formules sont valables en permutant r et α.

Les fonctions I_n et K_n sont liées aux fonctions de Bessel d'argument imaginaire par les relations :

(18)
$$\begin{cases} I_n(k, r) = \sqrt{kr}\sqrt{\dfrac{\pi}{2}}\, I_{n+\frac{1}{2}}(k, r) \\ K_n(k, \alpha) = \sqrt{k\alpha}\sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\, K_{n+\frac{1}{2}}(k, \alpha). \end{cases}$$

Ω ne dépend plus alors que de r_2, θ_2, φ_2.

d) On intègre par rapport aux coordonnées angulaires de l'électron 2. Ω_0 et Ω_2 ne dépendent de φ_2 que par l'intermédiaire de l'intégrale :

(19)
$$\int_0^{2\pi} P_n(\cos \lambda_1) . P_m(\cos \lambda_2)\, d\varphi.$$

En appliquant le théorème d'addition sur la sphère à $P_n(\cos\lambda_1)$ et $P_m(\cos\lambda_2)$ on obtient des expressions intégrables en φ_2.

L'intégration en θ_2 fournit ensuite pour Ω une intégrale sur r :

(20)
$$\Omega = \frac{8\pi^2}{3}\int_0^\infty \mathcal{R}_0 r^4 S(r)\, dr + \frac{16\pi^2}{15}\int_0^\infty \mathcal{R}_2 r^4 T(r)\, dr$$

$\mathcal{R}_0 r_4$ et $\mathcal{R}_2 r^4$ étant définies par les expressions (13).

S (r) et T (r) sont des séries doubles infinies de la forme :

(21)
$$\begin{cases} S(r) = \sum\limits_{n,\, m} A_n B_m G_{mn} \\ T(r) = \sum\limits_{m,\, n} A_n B_m H_{mn}. \end{cases}$$

Les coefficients numériques G_{mn} et H_{mn} proviennent de l'intégration en θ et φ ; seuls G_{nn} ; $G_{n,n+2}$; $H_{n,n}$; $H_{n,n+2}$; $H_{n,n+4}$ ne sont pas nuls.

Les fonctions A_n et B_m sont définies par l'équation (16).

Ainsi pour les termes d'ordre 0 et 2, on a :

(22)
$$G_{00} = 2/3 \qquad H_{00} = \frac{4}{15}$$
$$G_{02} = -\frac{2}{15} \qquad H_{02} = -\frac{11}{105}$$
$$G_{11} = \frac{2}{15}\cos\gamma \qquad H_{11} = \frac{2}{105}\cos\gamma$$

de telle sorte que les séries S et T limitées aux deux premiers termes s'écrivent respectivement :

(23)
$$\begin{cases} S_2 = \dfrac{2}{3} A_0B_0 - \dfrac{2}{15}(A_2B_0 + A_0B_2) + \dfrac{2}{15} A_1B_1 \cos\gamma \\ T_2 = \dfrac{4}{15} A_0B_0 - \dfrac{11}{105}(A_2B_0 + A_0B_2) + \dfrac{2}{105} A_1B_1 \cos\gamma. \end{cases}$$

Les coefficients numériques de (21) étant déterminés, l'expression (20) de Ω est constituée par des intégrales en r qu'on peut évaluer analytiquement, sans autre difficulté que la longueur des calculs.

On obtient alors la valeur de l'intégrale Ω en fonction des trois paramètres α, β et $\cos\gamma$ (fig. 3).

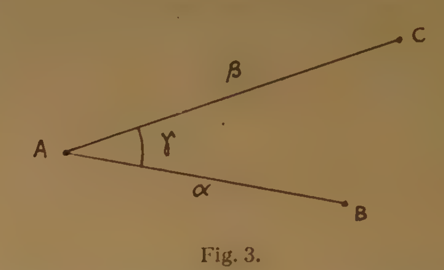


Fig. 3.

et on obtient l'intégrale cherchée U par la formule (6).

Résultats :

Nous avons effectué l'intégration algébrique pour les deux premiers termes du développement (23). Les calculs numériques ont été ensuite effectués pour 20 valeurs des paramètres α et β. L'intégrale U limitée à ces deux termes se présente sous la forme :

(24)
$$U = U_{00} + U_{11}\cos\gamma + U_{02}$$

l'ensemble $U_{11}\cos\gamma + U_{02}$ correspondant aux seconds termes des séries S(r) et T (r).

Le tableau I résume les valeurs obtenues pour $\alpha = \beta$. Les paramètres de distance tabulés sont en fait $a = 2\alpha$, $b = 2\beta$, de sorte que l'unité utilisée pour a et b est $\frac{Z}{a_0}\rho$ [voir équation (4)] ; l'unité d'énergie est : $\frac{Ze^2}{2a_0}$.

On a rassemblé dans la quatrième colonne les valeurs de U correspondant à l'expression (24) pour $\gamma = 0$, c'est-à-dire lorsque l'intégrale se réduit à une intégrale bicentrique (AA ; BB). Dans la même colonne se trouvent entre parenthèses les valeurs exactes de l'intégrale bicentrique données par Kopineck [10].

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que la série à laquelle se ramène U ne converge pas rapidement. Il faudrait probablement calculer encore plusieurs termes pour obtenir des valeurs de U suffisamment proches de la valeur exacte. Étant donnée la

longueur de l'intégration algébrique nécessitée pour chaque terme, cela représente un travail considérable. Nous poursuivons actuellement nos recherches dans ce domaine.

Une grande partie du calcul numérique a été effectué gracieusement par la Compagnie des Machines Électroniques Bull; nous tenons à la remercier ici très vivement.

TABLEAU I

$a = b$	U_{00}/z	$U_{11}/z \cos \gamma$	U_{02}/z	U/z (pour $\gamma = 0$)	
1	0,387 982	0,017 862	— 0,020 56		0,385 284
2	0,376 369	0,063 215	— 0,070 658	(0,368 60)	0,368 926
3	0,355 754	0,118 524	— 0,129 748	(0,344 46)	0,344 530
4	0,328 229	0,168 489	— 0,181 756	(0,316 669)	0,314 962
5	0,297 419	0,205 219	— 0,219 508	(0,288 362)	0,283 130
6	0,266 637	0,227 387	— 0,242 321	(0,261 561)	0,251 703
7	0,238 050	0,237 286	— 0,252 739	(0,237 298)	0,222 597
8	0,212 695	0,238 332	— 0,254 204	(0,215 902)	0,196 823
9	0,190 807	0,233 690	— 0,249 849	(0,197 289)	0,174 648
10	0,172 179	0,225 780	— 0,242 079	(0,181 182)	0,155 880
11	0,156 407	0,216 256	— 0,232 553	(0,167 241)	0,140 110
12	0,143 041	0,206 159	— 0,222 334	(0,155 131)	0,126 866
13	0,131 661	0,196 100	— 0,212 060	(0,144 557)	0,115 701
14	0,121 907	0,186 413	— 0,202 089	(0,135 267)	0,106 231
15	0,113 477	0,177 261	— 0,192 604	(0,127 054)	0,098 134
16	0,106 135	0,168 709	— 0,183 687	(0,119 749)	0,091 157
17	0,099 687 7	0,160 765 3	— 0,175 358 2	(0,113 214)	0,085 095
18	0,093 983 4	0,153 406 7	— 0,167 605 3	(0,107 337)	0,079 785
19	0,088 901 8	0,146 598 2	— 0,160 399 9	(0,102 025)	0,075 100
20	0,084 347 0	0,140 298 4	— 0,153 705 6	(0,097 202)	0,070 940

BIBLIOGRAPHIE

(1) Pour une bibliographie détaillée jusqu'en 1954 voir *A. Dalgarno, Mathematical Tables and other aids to computation*, 1954, **8**, 203.

Une autre bibliographie très abondante relative aux intégrales mono et bicentriques est donnée dans *H. Preuss, Integraltafeln zur Quantenchemie*, Springer-Verlag, 1956, en même temps qu'une revue générale des méthodes d'intégrations, et que des tables numériques des intégrales à 1 centre comportant des Z différents, des intégrales d'échanges homonucléaires pour les couches K et L, des fonctions auxiliaires et d'intégrales relatives à la couche K, pour différentes valeurs des Z intervenant dans l'intégrale. Signalons enfin les publications plus récentes de K. Rüdenberg, C. C. J. Roothaan and Jaunzemis : *A unified treatment of molecular integrals, J. Chem. Physics* 1956, **24**, 201 ; et W. Bingel, *Zeitschrift Naturforschung* 1956, **11**, a 85 et 186.

(2) R. Taylor. — *Proc. Phys. Soc.*, London 1951, A **64**, 249.

(3) J. O. Hirschfelder. — Ph. D. Thesis. *Princeton University* 1935.

(4) J. O. Hirschfelder, H. Eyring et N. Rosen. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 121.

R. S. Barker et H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 912 ; 1954, **22**, 114 ; 1954, **22**, 1177.

(5) S. O. Lundqvist et P. O. Löwdin. — *Arkiv för Fysik* (Stockholm) 1951, **3**, 147.

Voir aussi pour une application à LiH. *S. O. Lundqvist, Arkiv för Fysik* 1954, **8**, 177.

(6) K. Ohata. — *Res. Chem. Phys.*, 1952, **50**, 38.

(7) J. R. Streetman. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1348.

(8) Pour une démonstration de la formule, voir par exemple H. Eyring, J. Walter et G. F. Kimball. — *Quantum Chemistry. Appendix* V.

(9) Les $D_n(r, \alpha)$ sont reliés aux ζ_{1n} de Barnett et Coulson (*Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* A, 1951, **243**, 221) par la formule :

$$D_n = \frac{(2n+1)}{\sqrt{t\tau}} \, {}_{1n}(1, t, \tau)$$

(10) H. J. Kopineck. — *Zeitschrift Naturforschung*, 1950, 5a, 420.

N° 88. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE DES GELATINES

VII. — Mise en évidence d'une modification de la structure durant l'hydrolyse en solution isoélectrique,

par J. POURADIER ET M[lle] A. M. VENET

[*Communication Numéro* 1810 *V des Laboratoires de Recherches de la Société Kodak-Pathé.*]

(*Manuscrit reçu le* 15.6.56.)

SOMMAIRE

On montre que, à égalité de masse moléculaire, les gélatines hydrolysées en solution isoélectrique, n'ont pas les mêmes propriétés que les fractions légères de la gélatine dont elles proviennent.

Une interprétation des résultats est proposée.

Introduction.

Il a été montré précédemment que la masse moléculaire d'une gélatine est une caractéristique importante dont dépendent les propriétés physiques, mécaniques et chimiques [1, 3].

Essayant d'augmenter l'intervalle de masses moléculaires étudié, on a dégradé partiellement des gélatines peu polymérisées et préparé des gélatines de masses moléculaires très petites. La comparaison des résultats obtenus en étudiant les gélatines dégradées avec ceux correspondant à la gélatine initiale a prouvé que la dégradation n'est pas uniquement une coupure de la chaîne polypeptidique, mais qu'elle est accompagnée d'une modification de la structure de la gélatine traitée.

Afin de préciser cette observation on a étudié le comportement de gélatines dégradées en solution iso-électrique. Les gélatines dégradées furent fractionnées et les caractéristiques de chaque fraction déterminées. La dégradation n'étant pas très poussée, la scission des molécules les plus lourdes a fourni quelques molécules dont la masse est supérieure à celle des molécules les plus légères existant dans la gélatine initiale. Dans ces conditions il a été possible de comparer, à égalité de masses moléculaires, les propriétés des gélatines obtenues par dégradation, avec celles des fractions légères contenues dans la gélatine initiale. Cette comparaison portant sur des gélatines fractionnées, aussi homogènes que possible, est significative.

Caractéristique de la gélatine utilisée.

Les mesures ont porté sur une gélatine déminéralisée de peau (Eastman Kodak F 74).

Masse moléculaire moyenne numérique $Mn = 65\,300$.

Masse moléculaire moyenne viscosimétrique $Mv = 102\,000$.

pH isoélectrique $4{,}75 \pm 0{,}05$

Les autres caractéristiques ont été publiées précédemment [1–4].

Hydrolyse et fractionnement.

La gélatine, en solution aqueuse à 2 %, est hydrolysée en l'absence de sels. La gélatine étant déminéralisée, à la concentration adoptée le pH de la solution est égal au pH isoélectrique de la gélatine.

La solution est conservée à 80-90° C pendant 8 h. Après cette dégradation, elle ne forme plus de gel par refroidissement.

Le fractionnement par coacervation, suivant la technique déjà décrite [4], permet de séparer des échantillons de gélatine relativement homogène. Ceux-ci sont débarassés des molécules les plus légères par dissolution dans l'eau et précipitation à l'alcool.

La fraction la plus dégradée ne peut être rassemblée par coacervation, même après addition d'un volume d'alcool supérieur au volume de la solution initiale. On la précipite partiellement en refroidissant la solution hydroalcoolique et en la conservant en glacière pendant plusieurs jours.

L'hydrolyse et le fractionnement ont porté sur la gélatine F 74 et sur des fractions relativement homogènes séparées de cette gélatine.

Relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire.

Parmi les fractions obtenues par traitement de la gélatine F 74 dégradée, trois ont une masse moléculaire et une viscosité intrinsèque suffisantes pour pouvoir être étudiées simultanément par osmométrie et viscosimétrie.

Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

Désignation de la fraction	M_n osmotique	[η] mesuré	[η] calculé
—	—	—	—
H 100	46 000	0,210	0,222
H 200	30 000	0,155	0,152
H 300	11 000	0,040 — 0,060	0,064

Dans la quatrième colonne on a reporté les valeurs des viscosités intrinsèques calculées en admettant que l'équation $[\eta] = 1{,}66\ 10^{-5} M^{0{,}885}$ établie pour les fractions homogènes extraites de la gélatine EASTMAN KODAK F 74 [1] est également applicable aux produits d'hydrolyse de cette gélatine. La comparaison des valeurs mesurées et calculées montre que, à égalité de masse moléculaire, les gélatines de bas poids moléculaire et les gélatines dégradées en solution isoélectrique ont même viscosité intrinsèque ou tout au moins des viscosités intrinsèques très voisines.

Par exemple, la gélatine hydrolysée H 100 de masse moléculaire 46 000 a une viscosité intrinsèque de 0,210 alors que la fraction Z 720 de masse moléculaire identique séparée par coacervation de la gélatine F 74 a une viscosité intrinsèque de 0,215[1].

Température de fusion des gels.

Les températures de fusion ont été déterminées sur des gels à 1,5 % de gélatine selon la technique de mesure décrite [1].

TABLEAU II

Désignation de la fraction	Masse moléculaire	Température de fusion du gel
—	—	—
H 100	46 000	5 — 8°
H 200	30 000	ne fige pas
H 300	11 000	ne fige pas

Dans ces conditions opératoires, la fraction Z 720 qui a la même masse moléculaire que la H 100, fournit des gels qui fondent à 15°,5. Cette différence, nettement supérieure aux erreurs expérimentales, est une première preuve de la modification de structure, lors de l'hydrolyse.

Indice de précipitation à l'alcool.

Suivant la définition précédemment adoptée [1] nous désignons par indice de précipitation à l'alcool le volume V d'alcool éthylique absolu nécessaire pour provoquer l'apparition d'un trouble dans 100 cm³ d'une solution à 1 % de gélatine déminéralisée dans de l'eau distillée maintenue à la température de 38° C.

TABLEAU III

Désignation de la fraction	Masse moléculaire	Indice de précipitation à l'alcool
—	—	—
H 100	46 000	100
C1 H (*)	45 000	90
A1 H (**)	33 000	100
H 200	30 000	106
H 300	11 000	244

(*) Échantillon obtenu par hydrolyse de la fraction C1 de masse moléculaire 200000.
(**) Échantillon obtenu par hydrolyse de la fraction A1 de masse moléculaire 185 000.

Les résultats de ces mesures sont indiqués sur la figure 1 (points noirs et courbe en trait plein). Sur cette figure, on a également reporté les valeurs obtenues précédemment [1] en étudiant les fractions de la gélatine F 74 (points blancs et courbe en pointillés).

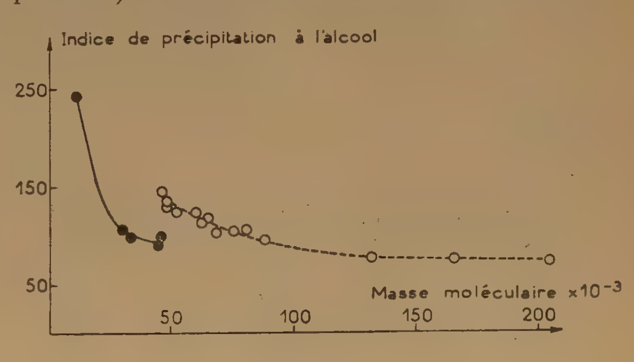


Fig. 1.

L'indice de précipitation à l'alcool étant très sensible à de faibles variations de pH, on a recommencé les mesures ci-dessus en fixant le pH avec un mélange tampon acide acétique-acétate de sodium. Les résultats sont reportés, suivant les conventions précisées ci-dessus, sur la figure 2. A égalité de masse moléculaire, les gélatines hydrolysées ont encore un indice de précipitation à l'alcool plus petit que les fractions légères de la gélatine initiale.

D'après ces courbes, à égalité de masses moléculaires, l'indice de précipitation à l'alcool est plus petit pour les gélatines hydrolysées que pour les fractions légères de la gélatine initiale. L'écart est important et, du point de vue précipitation par l'alcool, une gélatine dégradée de masse moléculaire 40 000 se comporte comme une fraction de masse 80 000 environ.

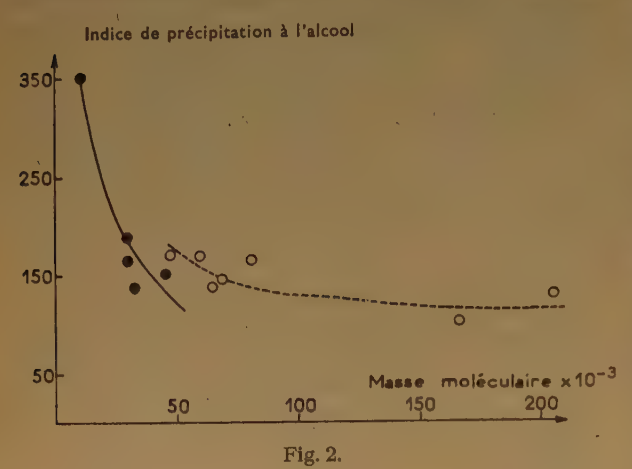


Fig. 2.

Il est probable que lorsque la dégradation est très poussée et que la solution ne contient plus que des amino acides séparés ou des polypeptides peu polymérisés, les propriétés de la solution ne dépendent plus du mode de dégradation. Il serait intéressant de déterminer la masse moléculaire limite, au-dessous de laquelle l'effet de la technique de dépolymérisation n'est plus notable, mais l'extrapolation des courbes des figures 1 et 2 est trop imprécise pour que l'on puisse obtenir un résultat significatif.

Discussion.

On ne peut imputer les écarts observés uniquement à des différences de répartition des masses moléculaires dans les fractions étudiées. En effet on a constaté, en étudiant des gélatines très polymoléculaires, que la température de fusion des gels et l'indice de précipitation à l'alcool sont déterminés par la masse moléculaire moyenne viscosimétrique [1] ou une moyenne qui en est voisine. Or à égalité de viscosité intrinsèque, les fractions légères de la gélatine initiale et les fractions lourdes de la gélatine dégradée n'ont pas le même indice de précipitation à l'alcool et donnent des gels dont les températures de fusion sont très différentes. L'interprétation des résultats doit donc faire intervenir des facteurs inhérents aux structures moléculaires.

Nos résultats peuvent être rapprochés de ceux de P. R. Saunders et A. G. Ward [5] qui ont montré récemment que la structure des gélatines hydrolysées dépend des conditions de dégradation. En fractionnant, par coacervation à l'alcool [6] des gélatines dégradées en solution à divers pH, ces auteurs ont préparé des échantillons de gélatine ayant tous la même viscosité spécifique mais des rigidités très différentes.

J. H. Northrop [7] fut probablement le premier à démontrer expérimentalement que le mécanisme de la dégradation de la gélatine varie avec l'agent hydrolysant. Les attaques sont plus ou moins spécifiques et l'emplacement des coupures dépend des conditions opératoires. A. Courts [8] a analysé des gélatines dégradées dans diverses conditions et déterminé la nature des acides aminés en bout de chaîne. Il a étudié l'influence du pH et montré que des gélatines de même masse moléculaire, obtenues par dégradation à des pH différents, ne sont pas terminées par les mêmes amino acides. Par exemple, pour une masse moléculaire $M_n = 5\,000$ la quantité d'acide aspartique en bout de chaîne est huit fois plus grande lorsque la dégradation a lieu à pH = 2 que lorsqu'elle a lieu à pH 12. Dans les mêmes conditions, la quantité de sérine est trois fois plus petite.

Les fractions légères de la gélatine initiale ont été obtenues par coupure des molécules de collagène dans le bain de chaulage (pH = 11 environ). Les gélatines dégradées proviennent également du collagène, mais les coupures de la chaîne polypeptidique ont eu lieu, en partie dans le bain de chaulage, pour le reste dans la solution à pH 4,75. Les acides aminés en bout de chaîne ne doivent donc pas être les mêmes et à égalité de masse moléculaire, les fractions légères de la gélatine initiale et les gélatines dégradées n'ont pas la même structure. Cette observation est d'autant plus importante que les amino acides en bout de chaîne, portant un groupe ionisable en α par rapport à une liaison peptidique, ont probablement une influence plus grande sur les propriétés de la protéine que les autres amino acides constitutifs de la chaîne polypeptidique.

Les fraction Z 720 (fraction légère de la gélatine F 74) et H 100 (fraction lourde de la F 74 hydrolysée) contiennent environ 490 résidus amino acide (la masse moyenne d'un résidu amino acide de la gélatine étant 94 d'après M. Bergmann [9]). Dans ces conditions, si l'influence de la nature des acides aminés en bout de chaîne n'est pas contestable, il est difficile d'admettre que la seule différence des acides aminés en bout de chaîne puisse être responsable des écarts de propriété observés.

Il ne semble pas que l'hydrolyse en solution isoélectrique soit accompagnée d'une perte préférentielle d'un amino acide ou de la modification de la structure d'un amino acide constitutif puisque la teneur en azote et le point iso-électrique des gélatines hydrolysées sont, aux erreurs expérimentales

près, égaux à ces mêmes caractéristiques de la gélatine initiale.

L'étude de la variation de la masse équivalente en fonction de la masse moléculaire (2) et la comparaison des masses moléculaires déterminées par pression osmotique et par dosage des groupes terminaux[10]) ont prouvé que la gélatine est constituée par une chaîne polypeptidique unique terminée à une extrémité par un groupe aminé et à l'autre par un groupe acide.

La représentation de la molécule par une chaîne polypeptidique unique n'est probablement pas applicable aux gélatines dégradées par chauffage prolongé en solution. En effet H. Mosimann et R. Signer (11,12) ont préparé, par ébullition pendant 75 h et fractionnement ultérieur, une gélatine dégradée de masse moléculaire moyenne numérique 14 300 et de masse équivalente 580 ± 20. D'après ces valeurs chaque molécule porte environ 25 groupes acides. Une molécule de même masse, résultant de la coupure du collagène, possèderait environ 18 groupes acides (17 provenant des acides aspartique et glutamique et 1 en bout de chaîne). La gélatine dégradée, préparée par R. Signer et H. Mosimann porte donc sept groupes acides de plus qu'une molécule linéaire de même masse.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter cet écart. L'une d'elles consiste à admettre que la dégradation par chauffage en solution est accompagnée d'une ramification des molécules. Chaque chaîne secondaire étant terminée par un groupe ionisable, le nombre de groupes acides libres serait ainsi considérablement augmenté. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de ces ramifications. Probablement, lors de la coupure des chaînes polypeptidiques, il se forme des radicaux libres qui, dans certains cas, se soudent sur d'autres molécules.

L'hypothèse de la ramification des molécules de gélatine dégradée rend compte des différences observées, à égalité de masse moléculaire, entre les propriétés des gélatines dégradées et celles des fractions légères de la gélatine initiale. Il est normal en effet que des molécules constituées par une chaîne polypeptidique unique et des molécules ramifiées n'aient pas les mêmes propriétés.

La viscosité intrinsèque doit être considérée à part, puisque à égalité de masse moléculaire, elle est, aux erreurs expérimentales près, la même pour les deux types de gélatine. Les mesures faites par divers auteurs (2, 13,16) ont prouvé, qu'en solution isoélectrique la molécule de gélatine forme une pelote assez serrée et difficilement perméable au solvant. Dans cet état de pelotonnement, la chaîne est repliée plusieurs fois sur elle-même et l'encombrement général doit être voisin de celui d'une molécule de même masse, mais ramifiée. Par conséquent, il n'est pas surprenant que la viscosité intrinsèque soit peu sensible aux modifications de structure subies par la gélatine durant sa dégradation à température élevée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 391.
(2) J. Pouradier, J. Roman et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 887.
(3) J. Pouradier, A. M. Venet et L. Trigny. — *C. R., 27e Congrès Int. Chim. Ind., Bruxelles* 1954, t. 3, 769,
(4) J. Pouradier et A. M. Venet. — *J. Chim. Phys.*, 1950. **47**, 11.
(5) P. R. Saunders et A. G. Ward. — *Nature*, 1955, **176**, 26.
(6) G. Stainsby. — *Discussion of the Faraday Society* 1954, **18**, 288.
(7) J. H. Northrop. — *J. gen. Physiol.*, 1921 b, **4**, 57.
(8) A. Courts. — *Biochem.* J, 1954, **58**, 74.
(9) M. Bergmann. — *J. Biol. Chem.*, 1935, **110**, 471; 1936, **115**, 77.
(10) A. Courts. — *Biochem. J.*, 1954, **58**, 70.
(11) R. Signer et H. Mosimann. — *Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 1058.
(12) H. Mosimann et R. Signer. — *The Svedberg Upsala.* 1945, p. 464.
(13) G. Stainsby. — *Nature*, 1952, **169**, 662.
(14) A. G. Ward. — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1954, **5**, 85.
(15) G. L. Beyer. — *Abstracts*, 126 th *Meeting of the Amer. Chem. Soc.*, New-York N.Y. Sept. 1954, p. 33 S.
(16) H. Boedtker et P. Doty. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**. 968.

N° 89. — OXYDATION DE L'ACIDE TELLUREUX EN SOLUTION AQUEUSE PAR LES RAYONS γ.

par M. HAÏSSINSKY et A. S. GHOSH-MAZUMDAR

[*Institut du Radium*, 11, *rue Pierre-Curie. Paris* V^e.]

(*Manuscrit reçu le* 13.9.56.)

Le comportement radiochimique des anions oxygénés du groupe VI b dans le système périodique est très peu connu. FRICKE et HART [1] ont observé l'oxydation en solution désaérée des sélénites en séléniates, par les rayons X avec un rendement G voisin de 0,6, indépendant de la concentration et du pH. Selon GLENDENIN [2], le radio-tellure tétravalent provenant de la fission de l'uranium s'oxyde en solution extrêmement diluée, par son propre rayonnement β. L'étude radiochimique de l'acide tellureux en solution aqueuse nous a paru intéressante, étant donné que, d'une part, il ne réagit pas ou réagit très lentement avec l'eau oxygénée et que, d'autre part, le produit de son oxydation, l'acide tellurique, d'après son comportement électrochimique, ne semble pas réductible par les atomes H.

L'eau oxygénée formée par irradiation a été dosée par potentiomètre avec du sulfate cérique en solution acide; l'oxydation de Te^{IV} par ce réactif est négligeable [3]. La quantité restante de l'acide tellureux a été determinée ensuite par titration potentiométrique avec $KMnO_4$ en solution alcaline [4].

Le résultat curieux de nos expériences est que les rendements initiaux de formation de Te^{VI} et de H_2O_2 en solution aérée, irradiée en présence d'une quantité limitée d'air libre, sont pratiquement les mêmes, G = 1,8 ou 1,9, tant en solution acide qu'en solution alcaline. Seulement, dans le premier milieu l'oxydation de l'acide tellureux est beaucoup plus rapidement ralentie avec la prolongation de l'irradiation que la formation de H_2O_2 (fig. 1), tandis que l'inverse est observé en solution alcaline (fig. 2). L'intensité du rayonnement que nous avons fait varier entre 10^{18} et $6{,}4.10^{18}$ ev/cm³. h ne semble pas avoir d'influence sur les rendements initiaux et sur l'allure générale des courbes, tout au moins en solution alcaline; en milieu acide seul le débit de $6{,}4.10^{18}$ év/ cm³. h a été utilisé. Si les solutions sont traversées pendant l'irradiation par un courant continu d'air, la diminution des rendements initiaux avec le temps est considérablement ralentie, fait qui a été déjà observé par l'oxydation de $FeSO_4$ en présence d'hydrocarbures [5] et pour l'oxydation du sulfate uraneux [6].

Les deux rendements sont fortement diminués pour les solutions dégasées, mais ici encore celui de Te^{VI} est plus élevé en solution alcaline : G_{Te} = 0,22

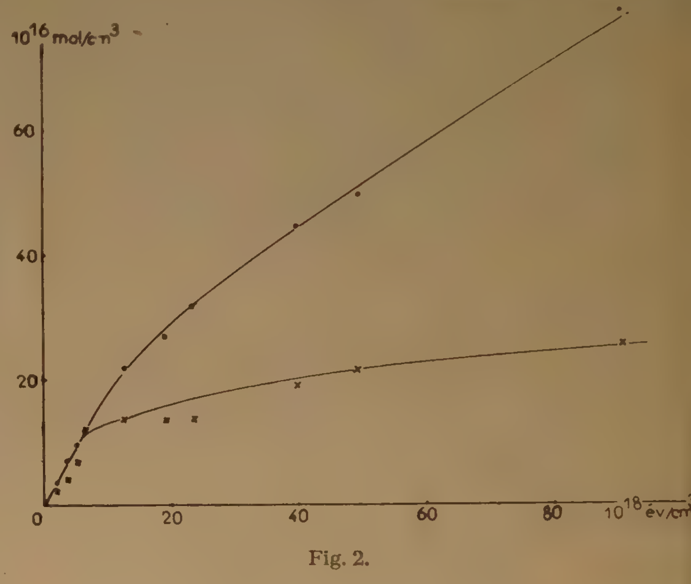


Fig. 2.

× Formation de Te^{VI}; ● H_2O_2.

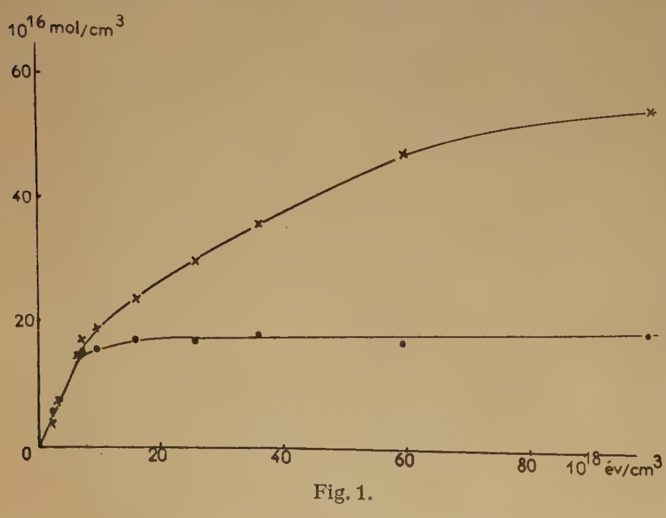


Fig. 1.

× Formation de Te^{VI}; ● H_2O_2.

et $G_{H_2O_2} = 0,06$ et celui de H_2O_2 en solution acide : $G_{Te} = 0,09$ et $G_{H_2O_2} = 0,23$. Ils ne varient pas avec la dose absorbée, du moins jusqu'à 400.10^{18} ev/cm^3 pour les solutions acides et 122.10^{18} ev/cm^3 pour les solutions alcalines, doses-limites que nous avons utilisées. Dans l'un et l'autre cas, nous avons mesuré un rendement d'hydrogène moléculaire $G_{H_2} = 0,50$, ce qui représente un excès de 40 % environ par rapport à la somme $G_{Te} + G_{H_2O_2}$.

Ces recherches seront poursuivies en vue d'éclaircir l'origine de cette anomalie et le mécanisme de la réaction sous différentes conditions. Mais on est frappé dès maintenant par les très faibles rendements de la radio-oxydation, qui contrastent par exemple avec ceux de l'acide phosphoreux 10^{-3}M (en solution H_2SO_4 0,8 N $G_{initial} = 3,6$ en l'absence d'oxygène et 12 en sa présence (7)). Cet acide ne réagit pas non plus avec l'eau oxygénée et l'acide phosphorique n'est pas réductible par les atomes H. Il est possible que l'inertie de l'acide tellureux soit due surtout à l'inexistence d'une valence intermédiaire (Te^V) même très peu stable.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Fricke et Hart. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 596.
(2) Glendenin. — *Radiochem. Studies on the fission products (Nat. Nucl. Series)* 1951, p. 1617.
(3) Willard et Young. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 553.
(4) Issa et Award. — *Analyst*, 1953, **78**, 487.
(5) Vermeil. — *Ann. Chimie (sous presse)*.
(6) Haïssinsky et Duflo. — *J. Chim. phys. (sous presse)*.
(7) Cottin. — *ibid.*

N° 90. — SUR L'EXISTENCE D'UNE LIAISON PSEUDO-HÉLIUM

par Claude MARMASSE et Jeannine YON

[*Institut de Biologie Physico-Chimique*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris* V^e.]

(*Manuscrit reçu le* 11.8.56.)

On considère habituellement que la liaison hydrogène ne met en jeu qu'un seul électron; Pauling ([1]) note cependant l'existence d'une structure de la forme :

$$\mathrm{N-H}\begin{smallmatrix}\cdot\cdot\cdot \mathrm{O}\\ \cdot\cdot\cdot \mathrm{O}\end{smallmatrix}$$

qu'il déclare probablement très rare.

De même Danielsson ([2]) a calculé que dans une liaison hydrogène O — H·····O, où la distance O·····O est prise égale à 2,78 Å, une structure covalence contribuerait pour 4 % à l'énergie de la configuration normale. On voit donc que l'emploi exclusif d'une structure classique de liaison hydrogène à un seul électron ne peut fournir qu'une première approximation.

Étudiant récemment l'ion FHF^- dans FHFK, Sanderson (3) a montré, en s'appuyant sur le fait que la molécule FHFK est linéaire, que le proton est équidistant des deux fluor et que l'électronégativité de FHF^- est très supérieure à celle de K^+ (3,38 et 2,12 respectivement), que dans cette structure l'hydrogène est « divalent ». Cet auteur écrit notamment que la « stabilisation et l'égalisation de la divalence de l'hydrogène peuvent être attribuées à l'extra électron disponible sur l'anion ».

Cette terminologie ne nous semble pas cependant devoir être retenue, car elle suggère une origine commune des deux électrons mis en jeu. Nous proposons l'expression de structure « pseudo-hélium » qui est analogue à la terminologie des physiciens anglo-saxons (« helium-like ions ») ([4]).

Un tel mécanisme serait susceptible d'intervenir dans les interactions des ions et des macromolécules. Dans un tel cas, il y aurait « cession » partielle d'un extra-électron au proton de la liaison hydrogène. Il est important de remarquer que dans la liaison pseudo-hélium, il y a un certain alignement des spins ([5]). On peut alors prévoir une fixation anormale de composés à fort couplage quadripolaire : le méthylmercaptan ([6]) ou l'acide sulfhydrique ([6]) par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Pauling. — *The nature of the chemical bond and the structural of molecules and crystals*, Cornelle University Press, 2e éd., p. 266-267, note 5.
(2) Cité par C. A. Coulson. — « Valence », Oxford, Clarendon Press., éd. de 1953, p. 304.
(3) R. T. Sanderson. — *J. Chem. Phy.*, 1955, **23**, 1, 217.
(4) Voir par ex. Per-Olov Löwdin et Harrison Shull. — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 6, 1730.
(5) J. C. Slater. — Cité par Per-Olov Löwdin. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 6, 1509.
(6) G. R. Bird et C. H. Townes. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 5, 1203.

Précis de toxicologie, par E. Kohn-Abrest. — 1 vol. broché in-8°, 506 pages, 72 figures, 3 360 francs, 3e édition, Paris, G. Doin et Cie, 1955.

Comme les précédentes, cette troisième édition est largement documentée et beaucoup des méthodes ou procédés décrits sont originaux. L'auteur, grand spécialiste en la matière, reste fidèle aux procédés d'exécution facile qui lui sont apparus les meilleurs, sans pour autant constester la valeur de l'apport des techniques nouvelles. C'est ainsi qu'ont trouvé application en analyse toxicologique la polarographie, l'électrophorèse, la microscopie électronique, la spectrométrie, la spectroscopie de flamme, la microchromatographie sur papier et surtout la radiochimie comportant l'utilisation des isotopes radioactifs. C'est à ce titre que l'ouvrage pourra intéresser les lecteurs de ce *Journal*.

G. E.

The Principles of Chemical Equilibrium (with applications in Chemistry and Chemical engineering), par K. G. Denbigh, 1 vol., cartonné, 14 × 22, 491 pages, 42 sh., Cambridge University Press, 1955.

Il existe un grand nombre d'ouvrages consacrés, en totalité ou en partie, à la thermodynamique chimique et aux équilibres. Cependant celui que vient d'écrire le Professeur K. Denbigh de l'Université d'Edinburgh n'est pas sans intérêt tant du point de vue théorique que du point de vue pratique. En admettant que la thermodynamique ne peut pas être assimilée lors d'une première étude, mais que l'on doit d'abord envisager le premier principe et la calorimétrie, pour n'aborder qu'ensuite le second principe et l'étude des équilibres chimiques, l'auteur a rédigé son livre en vue surtout de la seconde étape, qui est évidemment la plus délicate.

La partie la plus importante de l'ouvrage est réservée à l'étude des questions d'équilibres, telles qu'elles résultent de la thermodynamique phénoménologique, et cela en ne faisant appel qu'à un appareillage mathématique relativement modeste. Ce n'est que dans les 120 dernières pages que le problème est étudié du point de vue de la thermodynamique statistique, c'est-à-dire en tenant compte de la structure de la matière et des postulats de la théorie quantique et de la mécanique statistique.

Utilisant le caractère logique du raisonnement thermodynamique il a incontestablement réussi à montrer qu'une fois assimilées les trois ou quatre équations fondamentales, l'étude des principales questions relatives aux équilibres des systèmes idéaux se réduit à l'application correcte de ces équations. Comme K. Denbigh l'indique d'ailleurs lui-même dans la préface, il doit beaucoup aux ouvrages de Guggenheim en ce qui concerne les équilibres chimiques et à celui de Tolman pour la thermodynamique statistique.

La seule remarque que l'on pourrait faire au sujet de la manière dont le sujet est envisagé provient de ce que l'auteur a adopté pour l'exposé du second principe de la thermodynamique la méthode de Clausius-Poinçaré. Or, l'ouvrage étant destiné à des chimistes, on peut se demander si cette méthode, qui fait appel aux machines thermiques, est bien celle qui convient le mieux. Peut-être eût-il été préférable d'adopter pour le second principe l'énoncé d'Helmholtz et de consacrer quelques pages à la notion d'entropie en tant que fonction d'état pour les systèmes hors d'équilibre.

Comme la plupart des ouvrages anglais, celui-ci est complété par des problèmes (dont la solution est donnée pour les plus difficiles) et sa présentation est très satisfaisante.

P. Laffitte.

Bibliothèque scientifique, Congrès International de Philosophie des Sciences, Zurich, Août 1954. — Tome I. — *Exposés généraux.* Tome II. *Physique. Mathématiques.* Tome III. — *Théorie de la connaissance. Linguistique.* Tome IV. — *Philosophie et science. Histoire de la philosophie.* Tome V. — *Sociologie. Psychologie*, 5 vol., 16 × 25, brochés, ensemble 3 000 francs, diffusé par Dunod, Paris.

Cet ouvrage en cinq volumes, représentant 700 pages de texte, réunit les Actes du deuxième Congrès international de philosophie des sciences, organisé par l'Union internationale de philosophie des sciences, qui s'est tenu à Zurich en août 1954.

En effet, le succès rencontré par ce Congrès a incité ses organisateurs à réunir les communications qui y furent présentées par plus de cent savants et philosophes du monde entier et qui font le point de l'état actuel du mouvement de la pensée philosophique contemporaine et de toutes ses incidences sur la pensée scientifique.

Les Actes du Congrès de Zurich, rédigés en cinq langues, portent la marque de l'esprit et des intentions qui présidèrent à toute son organisation : réunir et confronter, devant un public averti, les différents points de vue actuellement défendus en philosophie des sciences. De cette confrontation naquit un dialogue constructif que cet ouvrage poursuit avec ses lecteurs.

Ce livre s'adresse à tous ceux qui s'intéressent au développement actuel de la philosophie et spécialement à celui de la philosophie des sciences, dont il reflète avec fidélité les idées et les convergences de vues échangées dans le monde savant.

Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen, par Fritz Seel. — 1 vol. relié, 348 pages, 41 figures, DM 29.--, Verlag Chemie, 1955.

Ce livre est destiné à fournir aux étudiants de langue allemande les notions fondamentales relatives aux phénomènes qui sont à la base de l'analyse minérale par voie humide. Il entend faire le pont entre les traités purs et simples de chimie analytique et les ouvrages de chimie physique jugés trop difficiles pour les débutants; il s'apparente à des publications qui, dans d'autres pays, se sont proposé le même but. Les phénomènes fondamentaux sont très consciencieusement et systématiquement analysés, qu'ils soient relatifs à la précipitation, à la formation et à la dissociation des complexes, ou aux réactions des acides et des bases, aux échanges d'ions, à l'oxydo-réduction. Les questions sont traitées d'abord du point de vue de l'analyse qualitative, puis les applications sont étendues aux dosages.

L'intérêt d'ouvrages de ce genre n'est pas douteux. Ils présentent l'avantage de montrer que la chimie analytique n'est pas une discipline séparée utilisant des recettes empiriques, qu'elle fait partie intégrante de la chimie et peut être édifiée sur des principes rationnels. L'écueil est que l'étudiant, initié à des notions dérivant de considérations et de théories qui lui sont encore inconnues, n'ait tendance à les utiliser par la suite avec un certain manque d'esprit critique; la chimie analytique s'intéresse plus spécialement aux solutions diluées et les relations simplifiées qui lui sont applicables ne sauraient être étendues au cas des solutions concentrées.

L'auteur s'efforce plus que d'autres de préciser l'origine des formules qu'il utilise, mais il donne de la loi d'action de masse la démonstration dite cinétique dont on peut suspecter la valeur à la lumière des connaissances actuelles. Les notions d'acides et de bases sont présentées à la manière de Brønsted, celles de bases et d'antibases à la manière de Bjerrum. On trouve en annexe de nombreux tableaux de données numériques; du fait qu'il est destiné aux étudiants, le livre ne renferme aucune référence bibliographique.

G. E.

Hans Fromherz. — **Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik**, 1 vol. relié, XII-316 pages, 40 figures, DM 32,50, Verlag Chemie, 1956.

L'auteur présente un recueil de 206 problèmes d'application sur la chimie générale, la thermodynamique et la cinétique chimiques, s'étageant entre un niveau vraiment très rudimentaire (calcul du volume de gaz carbonique produit par la décomposition d'une masse donnée de calcaire) et un niveau relativement élevé (calculs cinétiques sur des réactions en chaînes), sans demander de connaissances mathématiques dépassant l'intégration des fonctions élémentaires et des équations différentielles linéaires du premier ordre.

Les problèmes sont groupés en 14 chapitres concernant respectivement : les gaz parfaits (16 problèmes), la dissociation des gaz (3 problèmes), les gaz réels et les liquides (5 problèmes), la théorie cinétique des gaz, effusion, écoulement, diffusion (13 problèmes), la concentration des solutions et des mélanges (7 problèmes), la pression de vapeur des mélanges, azéotropie, lacunes de miscibilité (12 problèmes), la détermination des masses moléculaires en solution (9 problèmes), la variation des pressions de vapeur avec la température (7 problèmes), la thermochimie (17 problèmes), l'équilibre chimique à température constante, coefficients de partage, solubilité des gaz (26 problèmes), le déplacement des équilibres avec la température et le calcul a priori des constantes d'équilibre (9 problèmes), la théorie des ions et les équilibres ioniques (23 problèmes), les forces électro-motrices, potentiels d'électrode, de diffusion, de membrane, surtension (25 problèmes), la cinétique, catalyse, photochimie, adsorption (34 problèmes).

Chaque chapitre débute par un rappel des formules nécessaires et peut être considéré indépendamment. Les problèmes ont été classés en trois catégories et chacun est accompagné d'une solution développée. Les énoncés ont été choisis de façon à se rapporter à des exemples ayant une signification réelle; il est regrettable, cependant, que, dans l'exercice 110 relatif au coefficient de partage, les deux solvants considérés se trouvent être entièrement miscibles, et surtout que, dans le problème 54, les lois des solutions strictement régulières soient appliquées à un mélange qui s'écarte à ce point d'un tel comportement que la solution proposée par l'auteur nous apparaît sans signification définie; le problème 55 est justiciable d'une critique du même ordre.

Cet ouvrage est destiné à rendre d'utiles services, non seulement dans l'enseignement, aux élèves comme aux maîtres, mais à tous ceux aussi qui désirent préciser et renouveler leurs connaissances dans de nombreux domaines.

G. E.

ERRATUM

Article n° 62 par Raymond M. Fuoss. Les figures 1 (p. 496) et 3 (p. 498) doivent être interverties.

UNION INTERNATIONALE DE CRISTALLOGRAPHIE

4e ASSEMBLÉE GÉNÉRALE ET CONGRÈS INTERNATIONAL

L'Union Internationale de Cristallographie, ayant accepté l'invitation du *National Research Council of Canada,* organise la 4e Assemblée Générale et le Congrès International au Canada, du 10 au 17 juillet 1957. Le Congrès sera suivi de deux colloques les 18 et 19 juillet. Au Congrès seront présentées des communications sur tous les aspects de la recherche en cristallographie. Les colloques porteront sur les techniques physiques d'intérêt cristallographique et sur la diffraction électronique. Grâce à la coopération de Mc Gill University et de l'Université de Montréal, le Congrès se tiendra dans cette ville. Des excursions techniques sont prévues dans les provinces de Québec et de l'Ontario.

Le Comité Canadien National de Cristallographie fait fonction de Comité Local pour l'organisation du Congrès. Il a préparé une brochure donnant les détails sur le progamme et les formalités. Cette brochure peut être demandée à M. H. CURIEN, secrétaire de l'Association Française de Cristallographie, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e (France) ; ou au Secrétaire Général de l'Union Internationale, Dr D.W. SMITS, Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie, Bloemsingel, 10, Groningen, Hollande ; ou au Secrétaire du Comité Canadien, Dr W. H. BARNES, Division of Physics, National Research Council, Ottawa 2, Ontario, Canada (porter sur l'enveloppe la mention « personal »); ou au Président du Comité du Programme, Dr W. N. LIPSCOMB, School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

LE BULLETIN SIGNALÉTIQUE

Le Centre de Documentation du C.N.R.S. publie un « Bulletin Signalétique » dans lequel sont signalés par de courts extraits classés par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques, publiés dans le monde entier.

Le Centre de Documentation de C.N.R.S. fournit également la reproduction sur microfilm ou sur papier des articles signalés dans le « Bulletin Signalétique » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

ABONNEMENT ANNUEL
(y compris la table générale des auteurs)

1re Partie.

	France	*Etranger*
(Mathématiques, physique, chimie, sciences de l'ingénieur)	6 500 fr.	7 500 fr.
Tirages à part. — 1re Partie.		
SECTION V. — Chimie générale et Chimie physique	1 000 fr.	1 200 fr.
SECTION VI. — Chimie minérale, Chimie organique, Chimie appliquée, Métallurgie	3 650 fr.	4 050 fr.
SECTION VII. — Sciences de l'ingénieur	2 500 fr.	2 750 fr

ABONNEMENT AU CENTRE DE DOCUMENTATION DU C.N.R.S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5)^e^. C.C.P Paris 9131-62. Tél. DAN. 87-20.

JOURNAL DES RECHERCHES DU C.N.R.S. (Directeur : GONDET).

Revue trimestrielle publiant des articles de recherches faites dans les différents laboratoires du C.N.R.S.

Prix de l'abonnement	1 200 fr.	1 500 fr.

CAHIER DU GROUPE FRANCAIS D'ÉTUDES DE RHEOLOGIE

Abonnement : 3 premiers numéros	1 100 fr.
numéro isolé	400 fr.

II. — OUVRAGES

BERTHELOT A., — *Le noyau atomique*	100 fr.
Mlle CAUCHOIS. — *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 fr.

Duval. — *English for the Scientist* .... 450 fr.
Duval. — *Power is Science* (en préparation)....................
Duval. — *Wer sucht, der findet* (relié).. .... 450 fr.
Duval. — *Besser spät als nie* .... 450 fr.
Fabry. — *L'Ozone Atmosphérique*. .... 1 200 fr.
M. Françon. — *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel* .... 1 000 fr.
Freymann. — *Spectre infrarouge et Structure moléculaire* .... 200 fr.
Grivet. — *La résonance paramagnétique nucléaire.* (relié plein pellior rouge).................... 1 800 fr.

Langevin P.. — Les *Œuvres scientifiques*
Broché .... 2 000 fr.
Cartonné.................... 2 400 fr.

J. Perrin. — *Les Œuvres Scientifiques*
Broché .... 1 500 fr.
Cartonné.................... 1 800 fr.

A. Cotton. — *Œuvres Scientifiques* (relié pleine toile) .... 1 400 fr.

Surugue. — *Technique Générale du Laboratoire de Physique*
Tome I. (2e Edition, relié plein pellior rouge) .... 2 400 fr.
Tome II. Broché.................... 1 800 fr.
Cartonné. .... 2 000 fr
Tome III. Broché.................... 2 700 fr.
Cartonné. .... 3 000 fr.
Vacher. — *Techniques Physiques de Microanalyse biochimique*. .... 400 fr.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

II. Hauts polymères .... 400 fr.
III. Spectres moléculaires.. .... 750 fr.
V. Échanges isotopiques et structure moléculaire. .... 700 fr.
XV. Analyse harmonique. .... 600 fr.
XVII. Polarisation de la matière .... 1 800 fr.
XIX. Cinquantenaire de la découverte du radium. .... 1 000 fr.
XIV. Adsorption et cinétique hétérogène.................... 2 400 fr.
XXX. Réarrangements moléculaires et inversion de Walden .... 2 000 fr.
LIII. Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques .... 1 800 fr.
XXXVIII. Particules fondamentales et noyaux .... 1 800 fr.
LIV. Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs .... 1 200 fr.
LVI. L'Hydroxycarbonylation .... 1 000 fr.
LVII. Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié plein pellior rouge). .... 900 fr.

RENSEIGNEMENTS ET VENTE AU SERVICE DES PUBLICATIONS DU C.N.R.S., 13, Quai Anatole France, Paris (7e). C.C.P., Paris 9061-11. Tél. INV. 45-95.

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

10. La Chimie des Hautes Températures .... 2 000 fr.
11. La structure chimique des protéines .... 500 fr.
12. Comportement des Homéotherme vis-à-vis du Stimulus froid.................... 900 fr.

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

Le Centre d'Étude de Chimie Métallurgique .... 600 fr

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1956

L'enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments, organisé conjointement par le Centre national de la Recherche scientifique, le Commissariat à l'Énergie atomique et l'Institut national d'Hygiène, comportera en 1956 deux sessions :

1re *session :* 23 avril - 2 juin
2e *session :* 5 novembre - 15 décembre

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars — 2e *session :* 5 octobre

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 h de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,

b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux condidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

La commission qui décide des admissions tient compte, pour guider son choix, entre autres considérations, de la formation et du niveau des candidats et des raisons (projets de recherche, etc...) motivant la candidature.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses (Seine).
Tél. : ALE. 76-10 (poste 78)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. Blin.